SYNTHESEMÖGLICHKEITEN ZUR DARSTELLUNG ANORGANISCHER RINGSYSTEME ÜBER METALLORGANISCHE VERBINDUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Hartmut Wiezer
aus Quedlinburg

Göttingen 1974

SYNTHESEMÖGLICHKEITEN ZUR DARSTELLUNG ANORGANISCHER RINGSYSTEME ÜBER METALLORGANISCHE VERBINDUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Hartmut Wiezer
aus Quedlinburg

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. H.W. Roesky

Korreferent: Prof. Dr. H.G. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 14.2.1974

Meiner Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H.W. Roesky in der Zeit von Juni 1971 bis Oktober 1973 im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H.W. Roesky,

danke ich für sein stets förderndes Interesse, sowie für die großzügige Betreuung und Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Institutes, Herrn Prof. Dr. O. Glemser, möchte ich für seine Förderung meinen besonderen Dank aussprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0017

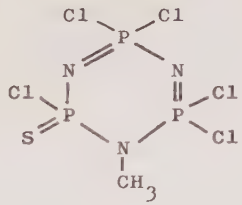
Inhaltsverzeichnis

		Seite
A	Einleitung	1
B	Spaltungsreaktionen an Zinn-Stickstoff-Verbindungen	3
1	Aufgabenstellung	3
2	Monosubstitutionen mit Halogeniden	4
2.1	NMR - Spektren	7
2.2	IR - Spektren	9
2.3	Massenspektren	12
3	Reaktionen mit Anhydriden	12
3.1	NMR - Spektren	15
3.2	IR - Spektren	21
4	Darstellung cyclischer Verbindungen	23
5	Experimenteller Teil B2 - B4	31
6	Synthese von Si-N-Sn-Verbindungen	41
6.1	IR - Spektren	43
6.2	NMR - Spektren	49

		Seite
7	Selektive Spaltung der Sn-N-Bindung in Zinn-Silizium-Aminen	50
7.1	IR - Spektren	52
7.2	NMR - Spektren	54
8	Experimenteller Teil B6 - B7	57
C	Darstellung von neuen Schwefel-Stickstoff-Systemen	63
1	Aufgabenstellung	63
2	Einschiebungsreaktionen mit S_4N_4	64
2.1	Spektren	71
3	Sn-N-Spaltungsreaktionen an $(CH_3)_3SnNSNSn(CH_3)_3$ und $(CH_3)_2SnN_2S_2$	75
3.1	IR - Spektren	80
4	Experimenteller Teil von C	82
D	Zusammenfassung	85
E	Literaturverzeichnis	87

A Einleitung

Besonderes Interesse fanden in den letzten Jahren Spaltungsreaktionen von Halogenphosphazenen mit Silizium-Stickstoff-Verbindungen[1,2,3,4]. Unter geeigneten Bedingungen reagieren langkettige Phosphazene, die Siliziumreste enthalten, zu neuen Heterocyclen. $SPCl_2NPCl_2NPCl_2NCH_3Si(CH_3)_3$ ergibt beim Erhitzen unter $(CH_3)_3SiCl$-Abspaltung die folgende Verbindung[5].



Durch die Vielzahl neuer linearer Phosphazene werden interessante Elementkombinationen in derartigen Ringverbindungen ermöglicht.

Nur wenig Beachtung fand die Spaltung von Silizium-Stickstoff-Verbindungen für die Synthese von SN-Systemen.

Durch die Darstellung des Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimids ergaben sich neue Aspekte. Mit CH_3AsCl_2 reagiert diese Verbindung beispielsweise zu einem achtgliedrigen Ring[6].

Um thermolytische Methoden weitgehend zu vermeiden, wollten wir die bekannten Verfahren auf das Gebiet der Zinn-Stickstoff-Verbindungen ausdehnen. Besonders reizvoll erschien dabei noch die Aussicht auf Konkurrenzreaktionen, denn neben der Zinn-Stickstoff-Bindung (E_{Sn-N} = 40 kcal/mol) kann in Organozinnaminen auch die Zinn-Kohlenstoff-Bindung (E_{Sn-C} = 55 kcal/mol) gespalten werden.

B Spaltungsreaktionen an Zinn-Stickstoff-Verbindungen

1 Aufgabenstellung

In einer früheren Arbeit[7] konnten wir zeigen, daß Organozinnamine für die Synthese neuer stickstoffsubstituierter Phosphor- und Schwefelverbindungen geeignet sind. Diese Reaktionen verliefen unter Spaltung der Zinn-Stickstoff-Bindung. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit war es zunächst einmal wichtig, die Kenntnisse auf diesem Gebiet zu erweitern.

Besonders interessant erschien uns die Frage, ob Heptamethyldistannazan[8] und Tris(trimethylstannyl)amin[8,9], die von uns gewählten Ausgangsverbindungen, auch mit weniger reaktiven Halogeniden der Hauptgruppenelemente gespalten werden können. Durch Einführung von Isocyanat- und Isothiocyanatsubstituenten anstelle noch vorhandener Halogene könnten zusätzlich reaktionsfähige Zentren erhalten werden.

Weiterhin wollten wir untersuchen, ob mit den neuen Verbindungen, die noch reaktive $(CH_3)_3SnN$-Gruppierungen enthalten, Cyclisierungen möglich sind.

2 Monosubstitutionen mit Halogeniden

Die bisher mit organischen Zinnaminen durchgeführten Reaktionen kann man in Additionen (1) und Substitutionen (2) unterteilen[10].

(1) $\equiv Sn - N\langle + A = B \longrightarrow \equiv Sn - A - B - N\langle$

(2) $\equiv Sn - N\langle + H - A \longrightarrow \equiv Sn - A + H - N\langle$

Substitutionsreaktionen mit Halogeniden, die auf eine Spaltung der Zinn-Stickstoff- Bindung hinauslaufen, sind bisher kaum beschrieben worden[11,12,13,14,15]. Das folgendemodifizierte Reaktionsschema (2) beschreibt ihren Verlauf.

(3) $\equiv Sn - N\langle + E - X \longrightarrow \equiv Sn - X + E - N\langle$

(E = Hauptgruppenelement, X = Halogen)

Die Reaktivität der Zinn-Stickstoff-Bindung beruht auf ihrer geringen Bindungsenergie (in $(CH_3)_3SnN(CH_3)_2$ beträgt E_{Sn-N} = 40 kcal/mol) und der vergleichsweise hohen Zinn-Halogen-Bildungsenthalpie (für $(CH_3)_3SnCl$ 55 kcal/mol)[8]. Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus sind bisher nicht durchgeführt worden. Nimmt man jedoch einen S_N-Charakter an, so leitet das Stickstoffatom durch nukleophilen Angriff auf das elektrophile Zentrum E die Reaktion ein. Im nachfolgenden Schritt greift das Halogenatom nukleophil den Zinnrest an und das Trimethylzinnhalogenid wird gebildet. Der Reaktionsverlauf hängt demzufolge von der Basizität des Stickstoffs in der Zinnverbindung und von der Elektrophilie

des Reaktionszentrums im Halogenid ab. Da die Elektronendichte am Stickstoff durch den + I-Effekt von Methylgruppen erhöht wird, kann man folgende Reihe fallender Basizität aufstellen.

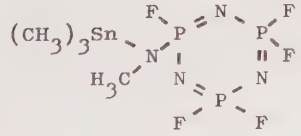
(4) $(CH_3)_3SnN(CH_3)_2 > [(CH_3)_3Sn]_2NCH_3 > [(CH_3)_3Sn]_3N$

Verminderung der Basizität durch Sn-N (d-p)$\tilde{\pi}$ Wechselwirkung wie bei den analogen Organosilylaminen ist aufgrund des großen Sn-Atomradius kaum möglich.
Das stark basische $(CH_3)_3SnN(CH_3)_2$ erweist sich als sehr reaktiv, auch gegenüber schwachen Elektrophilen [12].

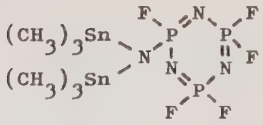
(5) $(CH_3)_3SnN(CH_3)_2 + NCC_6F_5 \longrightarrow (CH_3)_3SnF + NCC_6F_4N(CH_3)_2$

$[(CH_3)_3Sn]_3N$ reagiert unter den von uns gewählten Bedingungen (100°C) auch nicht mit C_6F_6. Dagegen lassen sich mit phosphor- und schwefelhaltigen Halogeniden Tetramethylstannazan- und Hexamethyldistannazanderivate isolieren. Bei Umsetzungen mit $P_3N_3F_6$ kann man für den Verlauf die folgenden Reaktionsgleichungen aufstellen.

(6) $[(CH_3)_3Sn]_2NCH_3$ + $\longrightarrow$

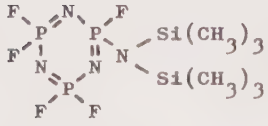
 + $(CH_3)_3SnF$

(7) $[(CH_3)_3Sn]_3N$ + ⟶

 + $(CH_3)_3SnF$

Die Reaktionen werden in Äther als Solvens durchgeführt. Das Trimethylzinnfluorid ist darin unlöslich und kann durch Filtration leicht abgetrennt werden.
Da die Si-N-Bindung wesentlich stabilder ist (E_{Si-N} = 78 kcal/mol), kann man die analogen Siliziumverbindungen nicht auf entsprechendem Wege synthetisieren. Ihre Darstellung gelang kürzlich durch Umaminierungsreaktionen in Gegenwart katalytischer Mengen Ammoniumsulfat[16].

(8) + $2(CH_3)_3SiNR_2$ ⟶

 + $2HNR_2$

In der Tabelle 1 sind die Verbindungen wiedergegeben, die wir durch Sn-N-Spaltung mit phosphor- und schwefelhaltigen Halogeniden erhielten.

Tabelle 1

Verbindung		Ausbeute	Sdp./Torr (Schmp.)
1	$(CH_3)_3SnNCH_3P_3N_3F_5$	57 %	50°C/0.01
2	$(CH_3)_3SnNCH_3PSCl_2$	92 %	(26-28°C)
3	$(CH_3)_3SnNCH_3SOC_4F_9$	66 %	(28-33°C)
4	$[(CH_3)_3Sn]_2NP_3N_3F_5$	65 %	68°C/0.01
5	$[(CH_3)_3Sn]_2NSO_2C_4F_9$	92 %	(63°C)
6	$[(CH_3)_3Sn]_2NPCl_2NSO_2F$	67 %	(88°C)

2.1 NMR-Spektren

Tabelle 2 enthält einige NMR-Daten der von uns beschriebenen Verbindungen.

Tabelle 2

Verbindung	$\delta_{H(Sn)}$ ppm	$J_{H-^{119}Sn}$ Hz	$\delta_{H(N)}$ ppm
1	- 0,70	58,9	- 2,95
2	- 1,20	60,4	- 3,08
3	- 0,71	62,4	- 3,01
4	- 0,50	57,1	
5	- 0,77	58,6	
6	- 0,79	65,7	

Im Trimethylstannylteil ist die Kopplung mit den Kernen ^{117}Sn und ^{119}Sn charakteristisch (Abb. 1).

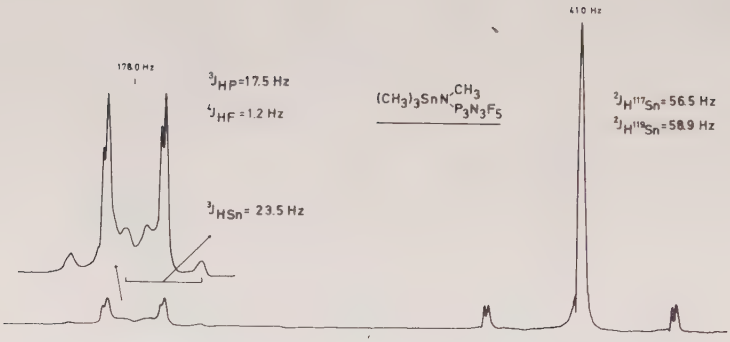


Abb. 1 ^1H - NMR-Spektrum von $(CH_3)_3SnNCH_3P_3N_3F_5$

Die Kopplungskonstanten $J_{H-^{117}Sn}$ und $J_{H-^{119}Sn}$ stehen im Verhältnis der gyromagnetischen Verhältnisse der beiden Isotope.

$$\frac{^{117}Sn}{^{119}Sn} = \frac{1,99}{2,08} = \frac{J_{H-^{117}Sn}}{J_{H-^{119}Sn}} = 0,96$$

$J_{H-^{117}Sn}$ ist immer um den Faktor 0,96 kleiner als $J_{H-^{119}Sn}$ und wird deshalb nicht gesondert aufgeführt[17]. Die Werte der Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen werden von den J-Effekten der Substituenten beeinflußt. Substituenten mit größerem + I-Effekt bewirken eine stärkere Verschiebung nach höheren Feldstärken. Bei den Signalen der NCH_3-Gruppen von 1 und 2 werden Kopplungen mit P und F beobachtet.

2.2 IR-Spektren

Die Abbildungen 2-7 geben die IR-Spektren wieder. Die ν_{as} und ν_{s} (CH) Schwingungen treten im Bereich von 2900-3000 cm^{-1} auf. Weitere charakteristische Schwingungen sind die N-C-H um 1450 cm^{-1} und die δ_{as} und δ_{s} (CH) bei 1400 bzw. 1200 cm^{-1}.

Eine Zuordnung weiterer wichtiger Absorptionsbanden wird in der folgenden Tabelle versucht.

Tabelle 3

1	2	3	4	5	6	
				1355	1320	ν_{as}(S=O)
1260			1270		1210	(P=N)
1223	1186					N-C
		1200		1238	1210	ν_{s}(S=O)
1105	1080		1082			P-N-C
925			930			ν_{as}PF
825			830			ν_{s}PF
780	775	775	780	785	780	CH_3Sn (Pendel)
	705					P=S

Andere Zuordnungen können bei der Vielzahl der möglichen Kopplungen und Überlagerungen nicht mehr getroffen werden.

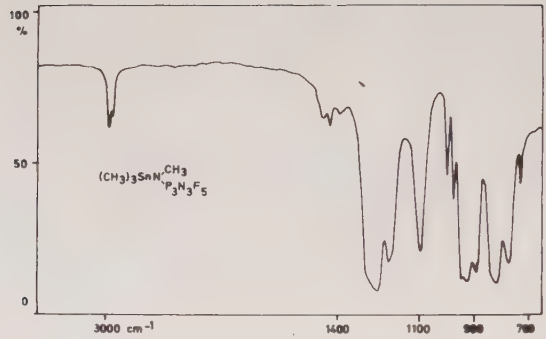


Abb. 2 IR - Spektrum von $(CH_3)_3SnNCH_3P_3N_3F_5$

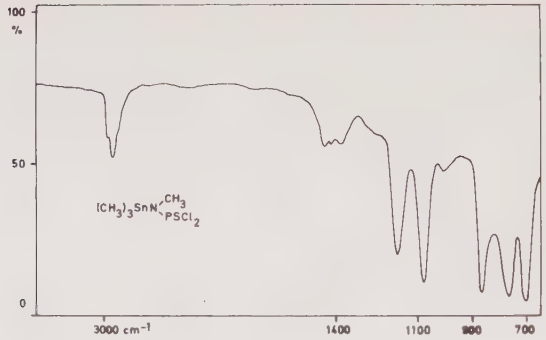


Abb. 3 IR - Spektrum von $(CH_3)_3SnNCH_3PSCl_2$

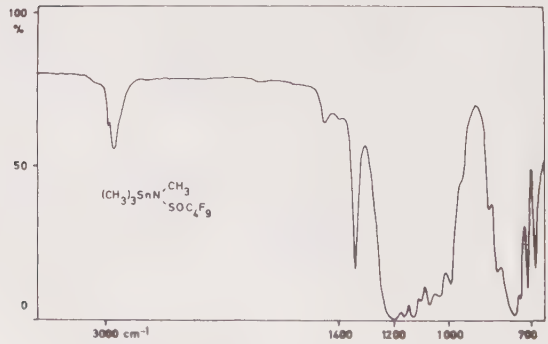


Abb. 4 IR - Spektrum von $(CH_3)_3SnNCH_3SOC_4F_9$

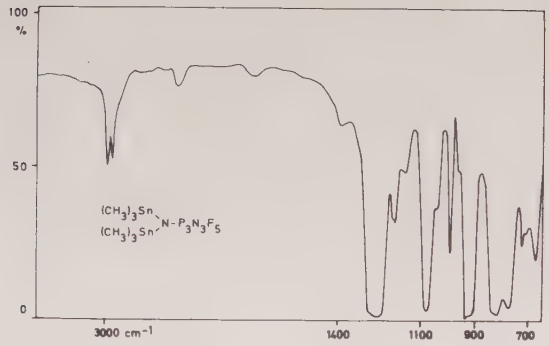


Abb. 5 IR - Spektrum von $[(CH_3)_3Sn]_2NP_3N_3F_5$

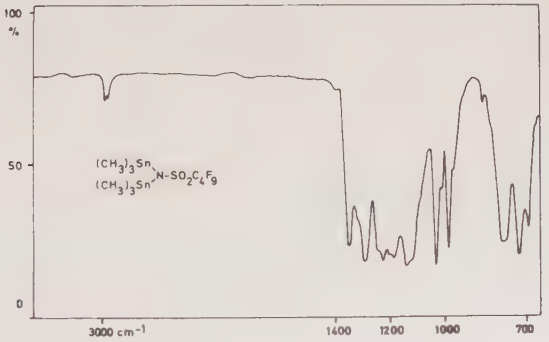


Abb. 6 IR - Spektrum von $[(CH_3)_3Sn]_2NSO_2C_4F_9$

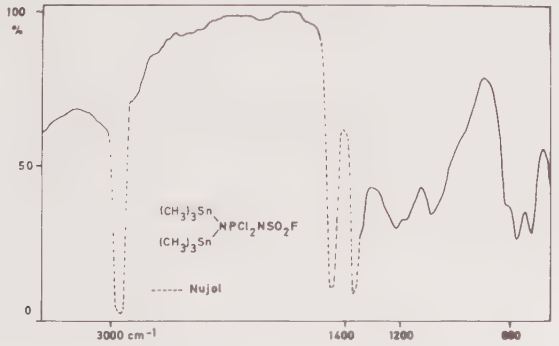


Abb. 7 IR - Spektrum von $[(CH_3)_3Sn]_2NPCl_2NSO_2F$

2.3 Massenspektren

Massenspektrometrische Untersuchungen an Trimethylzinnderivaten haben ergeben[18], daß die Molekül-Ionen gar nicht oder mit sehr geringer Intensität auftreten. Das Bruchstück $[M\text{-}CH_3]^+$ wird mit der höchsten relativen Intensität beobachtet. Messungen an den von uns dargestellten Verbindungen bestätigen dies. Als Peak mit der größten Massenzahl tritt das Ion $[M\text{-}CH_3]^+$ auf. Dimere oder höhere Molekülionen treten nicht auf, so daß in der Gasphase wahrscheinlich nur monomere Moleküle vorliegen.

3 Reaktionen mit Anhydriden

Das chemische Verhalten perfluorierter Anhydride[19,20,21] wie z.B. $P_2O_3F_4$ oder $(CF_3SO_2)_2O$ gegenüber nukleophilen Reagenzien ist Gegenstand mehrerer Arbeiten gewesen. In allen Beispielen wird die P-O-P-Bindung entsprechend der folgenden Gleichung gespalten.

(9) $F_2OPOPOF_2 + 2\ NH_3 \longrightarrow F_2OPNH_2 + F_2OPONH_4$

Denselben Verlauf beobachtet man bei der Umsetzung mit Stannoxanen[7].

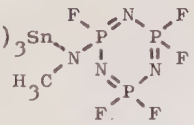
(10) $F_2OPOPOF_2 + (CH_3)_3SnOSn(CH_3)_3 \longrightarrow 2\ (CH_3)_3SnOPOF_2$

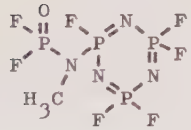
Reaktionen von Silizium-Stickstoff-Verbindungen mit perfluorierten Anhydriden beschreiben Roesky und Giere[22].

(11) $(CF_3SO_2)_2O + [(CH_3)_3Si]_2NCH_3 \longrightarrow$

$(CH_3)_3SiOSO_2CF_3 + (CH_3)_3SiNCH_3SO_2CF_3$

Auf diesem Wege können die Säurereste über Stickstoffatome an die Trimethylsilylgruppe gebunden werden. Die noch im Molekül verbliebene Si-N-Bindung erweist sich jedoch für weitere Spaltungen als zu stabil. An Sn-N-Bindungen gelingen mit Anhydriden derartige Zweitsubstitutionen.

(12) $P_2O_3F_4 + (CH_3)_3Sn$-  $\longrightarrow$

 + $(CH_3)_3SnOPOF_2$

(13) $P_2O_3F_4 + (CH_3)_3Sn\text{-}\underset{H_3C}{N}\text{-}PSF_2 \longrightarrow F_2OP\text{-}\underset{CH_3}{N}\text{-}PSF_2$

$+ (CH_3)_3SnOPOF_2$

Die stickstoffhaltigen Produkte kann man aus dem Reaktionsgemisch unter reduziertem Druck destillieren. Andere Verbindungen mit dem gleichen Grundgerüst $X_2(Y)P\text{-}NCH_3\text{-}P(Y)X_2$ (X=F,Cl; Y=O,S) sind von verschiedenen Autoren beschrieben worden[23,24,25]. Sie wurden durch Substitutionsreaktionen an Phosphorylamiden in Gegenwart eines H-X (X=Cl,Br) -Fängers dargestellt.

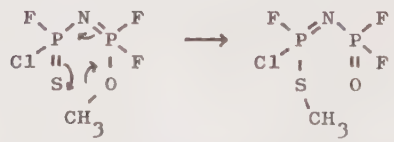
(14) $F_2SPNHCH_3 + SPF_2Cl \xrightarrow[R_3N]{} F_2SPNCH_3PSF_2 + HCl$

Tabelle 4 enthält eine Übersicht über die von uns synthetisierten Verbindungen.

Tabelle 4

Verbindung	Ausbeute	Sdp./Torr	Schmp.
7 $POF_2NCH_3P_3N_3F_5$	94 %	63-64°C/12-13	
8 POF_2NCH_3PSFCl	94 %	58°C/12-13	
9 $POF_2NCH_3PSCl_2$	92 %	35°C/0.01	
10 $(CH_3)_3Sn-N(POF_2)(P_3N_3F_5)$	61 %	122°C/0.01	39-42°C

Die isomeren Verbindungen zu 7,8 und 9 erhält man durch Solvolyse von X-N = PF_2Cl (X=$SPCl_2$, SPFCl) mit Methanol[26,27] oder Reaktion von $P_3N_3F_5NPF_3$ mit Natriummethylat[28]. Bei den Verbindungen mit Thiophosphorylgruppen entstehen dabei in einer 1,5-Umlagerung die S-Methylester.



Entscheidend für diese Umlagerung scheint die größere Stabilität des P=O-gegenüber dem P=S-System zu sein. Die Isomeren lassen sich eindeutig anhand ihrer kernmagnetischen Resonanzspektren unterscheiden.

3.1 NMR-Spektren

Die kernmagnetischen Resonanzspektren der Verbindungen 7-10 zeigen die zu erwartenden Wechselwirkungen erster Ordnung. Aus der Tabelle 5 sind einige NMR-Daten ersichtlich.

Tabelle 5

Verbindung		δ_H	$\delta_{P(O)}$	J_{P-P}
7	$POF_2NCH_3P_3N_3F_5$	- 3,32 ppm	13,5 ppm	
	$POF_2NCH_3PSF_2$	- 3,48 ppm	14,7 ppm	27,2 Hz
8	POF_2NCH_3PSFCl	- 3,49 ppm	15,3 ppm	21,6 Hz
9	$POF_2NCH_3PSCl_2$	- 3,51 ppm	16,7 ppm	22,9 Hz
10	$POF_2N\begin{matrix}\diagup P_3N_3F_5 \\ \diagdown Sn(CH_3)_3\end{matrix}$	- 0,79 ppm	22 ppm	105 Hz

In der Verbindung 7 koppeln nur die benachbarten Phosphoratome mit den Protonen. Das Spektrum besteht aus einem Triplett mit $^3J_{H-P(O)} = {}^3J_{H-P(F)} = 11,1$ Hz.
Die Abbildungen 8 und 9 zeigen zwei ^1H - NMR-Spektren.

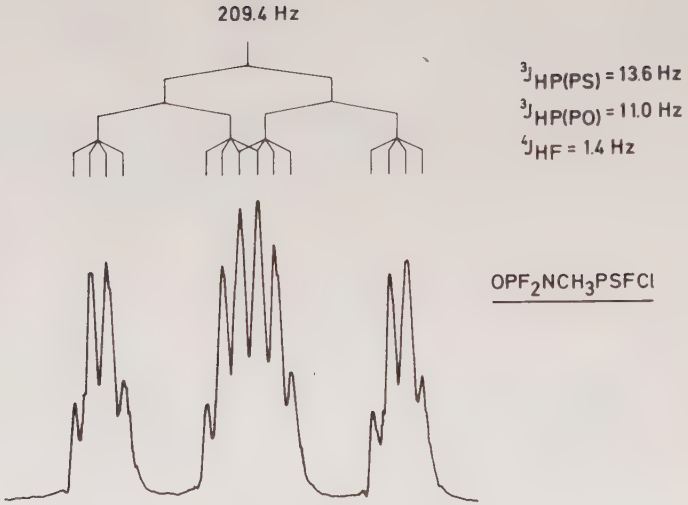


Abb. 8 ^1H - NMR-Spektrum von POF_2NCH_3PSFCl

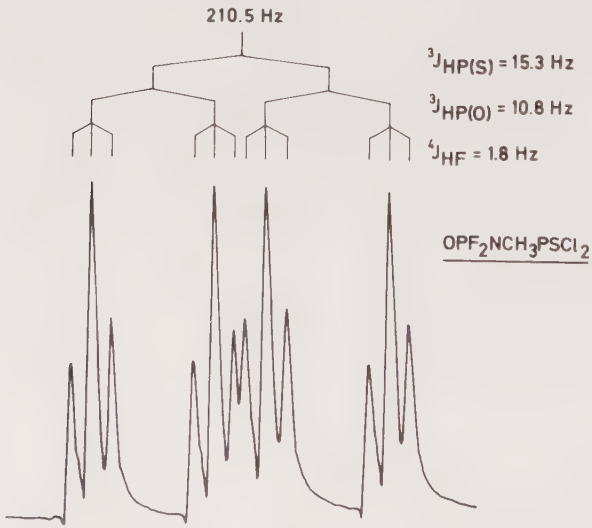


Abb. 9 ^1H - NMR-Spektrum von $POF_2NCH_3PSCl_2$

Die Abbildungen 10-12 zeigen eine Auswahl von ^{19}F-NMR-Spektren.

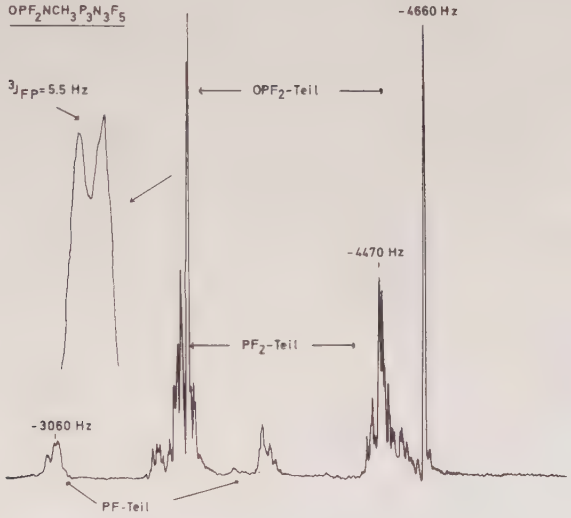


Abb. 10 ^{19}F-NMR-Spektrum von $POF_2NCH_3P_3N_3F_5$

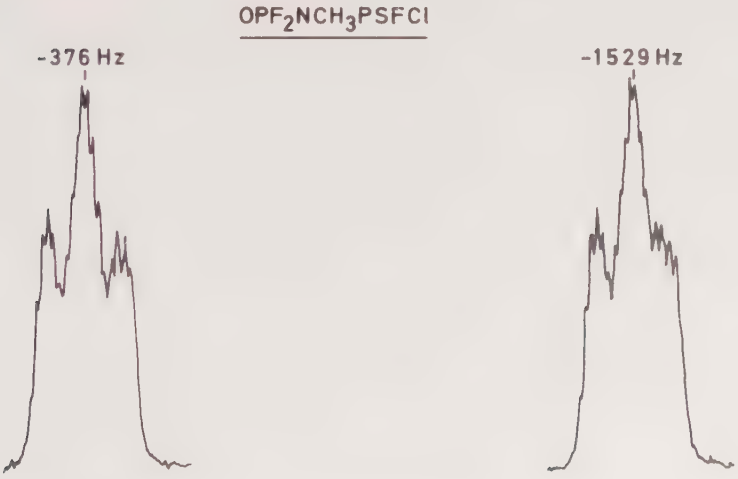


Abb. 11 ^{19}F-NMR-Spektrum von POF_2NCH_3PSFCl (PSFCl-Teil)

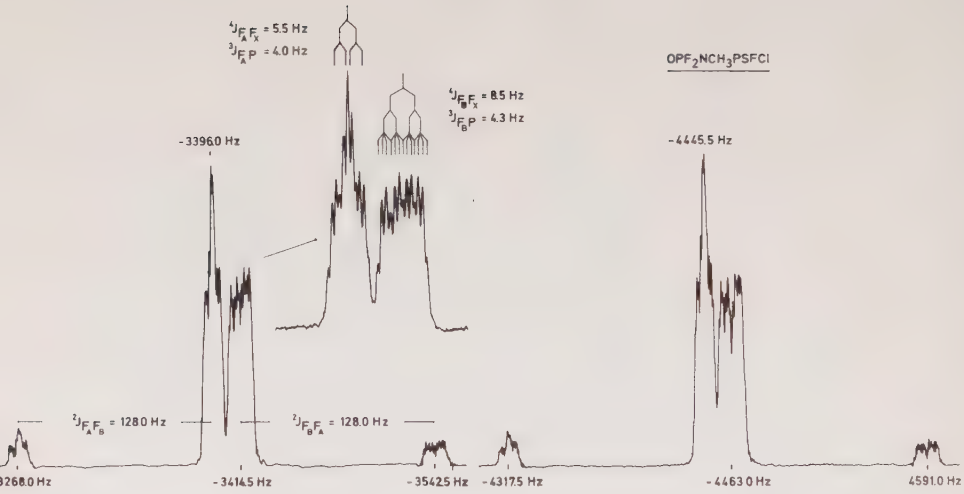


Abb. 12 ^{19}F-NMR-Spektrum von POF_2NCH_3PSFCl (POF_2-Teil)

Im Spektrum von 8 hat der POF_2-Teil einen ABX-Habitus[17] (s. Abb. 12). Infolge eines (P-N)π-Bindungsanteils ist die Drehbarkeit dieser Bindung gehindert. Die Fluoratome werden durch den Raum von verschiedenen Gruppen beeinflußt und sind deshalb chemisch nicht äquivalent.
Die chemischen Verschiebungen $\delta_{P(O)}$ und damit auch $\delta_{F(PO)}$ sind von den Substituenten abhängig. -I-Effekte bewirkten eine verminderte Abschirmung der Kerne und eine damit zusammenhängende Verschiebung der Signale nach niedrigeren Feld-

stärken. Die Werte für die Kopplungskonstanten J_{P-P} liegen im Erwartungsbereich. Der recht hohe Wert für 10 hat folgende Ursache. Die exocyclische Kette wird infolge Sn-O-Brückenbindung an der Ringmesomerie beteiligt. Da die Kopplung der Kernspins durch deren Wechselwirkung mit dem Elektronengerüst erfolgt, gleicht die beobachtete Kopplungskonstante denen von P=N-P-Systemen[29].
Die Abbildungen 13 bis 15 zeigen einige ^{31}P - NMR-Spektren.

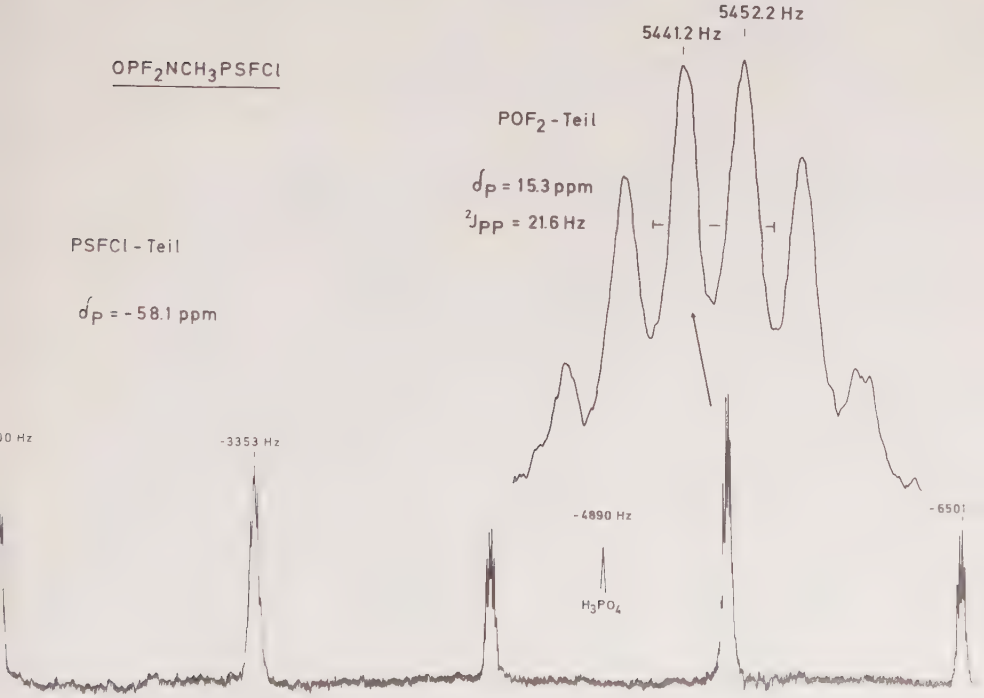


Abb. 13 ^{31}P - NMR-Spektrum von POF_2NCH_3PSFCl

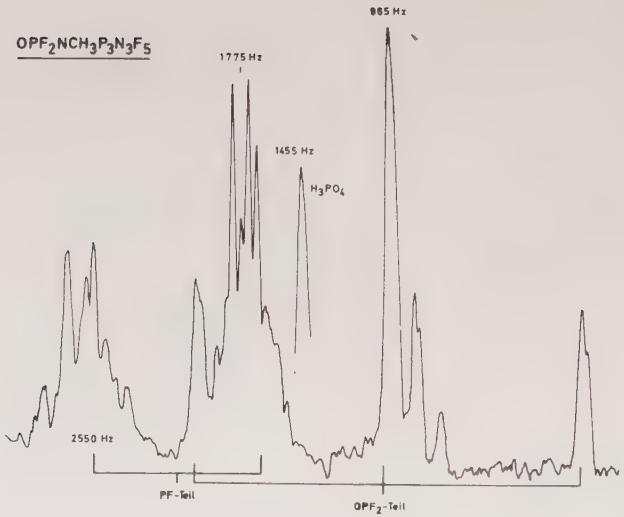


Abb. 14 ^{31}P - NMR-Spektrum von $POF_2NCH_3P_3N_3F_5$

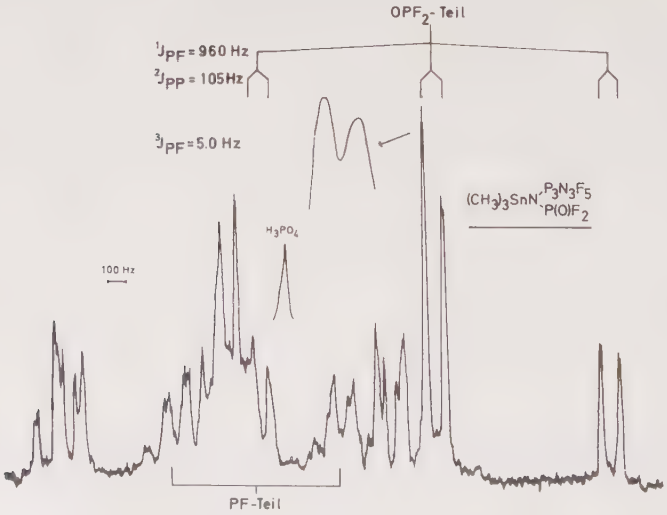


Abb. 15 ^{31}P - NMR-Spektrum von $(CH_3)_3SnN(POF_2)P_3N_3F_5$

3.2 IR-Spektren

Bei allen Spektren lassen sich neben den CH-Absorptionen die P=O-Banden leicht zuordnen. Weitere charakteristische Schwingungen sind in der Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

7	8	9	10	
1355	1352	1346	1362	P=O
1280			1260	P=N
1235	1219	1205		P-N-C
1083	1055	1038	1158	P-N
950	950	920	930	P-F
875	905		840	
850			785	$(CH_3)_3Sn$ (Pendel)
	747	763		P=S

Auffallend ist die Lage der P-N-Schwingung in 10 bei der relativen hohen Wellenzahl 1158 cm^{-1}. Dieser Befund bestätigt die Interpretationen des Phosphorspektrums aus 3.1. Danach hat P-N-Bindung einen hohen π-Bindungsanteil.

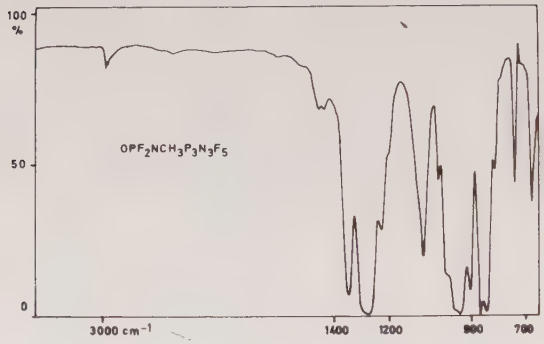


Abb. 16 IR-Spektrum von $OPF_2NCH_3P_3N_3F_5$

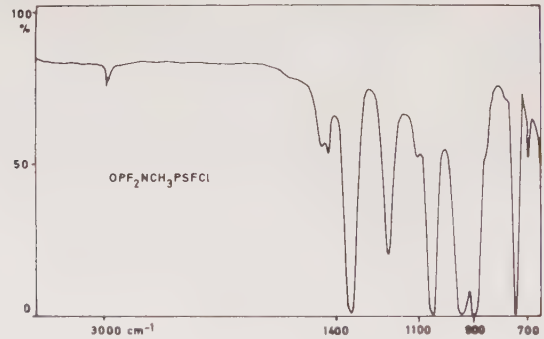


Abb. 17 IR-Spektrum von OPF_2NCH_3PSFCl

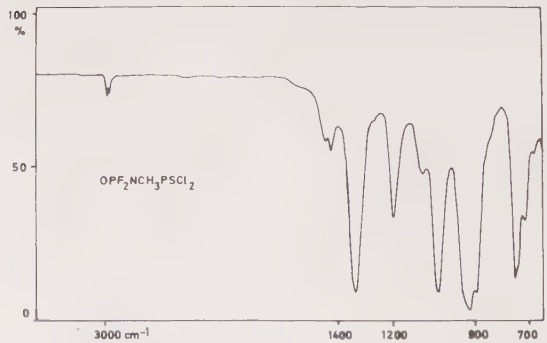


Abb. 18 IR-Spektrum von $OPF_2NCH_3PSCl_2$

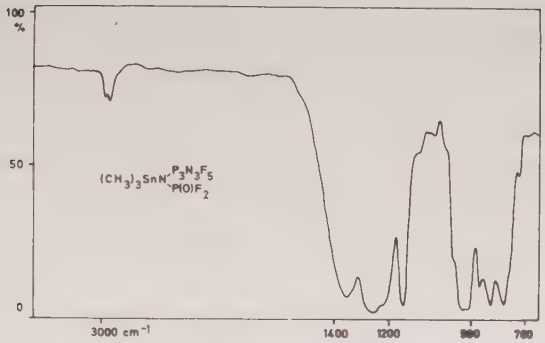
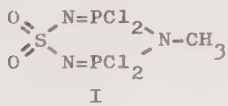


Abb. 19 IR-Spektrum von $(CH_3)_3SnN(POF_2)P_3N_3F_5$

4 Darstellung cyclischer Verbindungen

Die Chemie cyclischer anorganischer Verbindungen findet steigendes Interesse. Besondere Bedeutung hat die Phosphazenchemie. Für die Darstellung neuer Strukturen gibt es verschiedene Wege. Als gut geeignet haben sich Pyrolysereaktionen mit kettenförmigen Ausgangsverbindungen erwiesen[30]. Besonders leicht lassen sich schwefelhaltige Gruppierungen in das Phosphazengrundgerüst einfügen.

(15) $\left[(CH_3)_3Si\right]_2NCH_3 + SO_2(NPCl_3)_2 \longrightarrow$

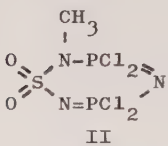


$+ \quad 2(CH_3)_3SiCl$

I

Die zu I[31] isomere Verbindung erhält man, wenn man $ClSO_2NPCl_2NPCl_3$ mit $\left[(CH_3)_3Si\right]_2NCH_3$ reagieren läßt und anschließend pyrolysiert[32].

(16) $Cl\text{-}SO_2\text{-}NPCl_2\text{-}NPCl_2\text{-}NCH_3Si(CH_3)_3$ ⟶

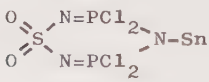


II + $(CH_3)_3SiCl$

Die beiden Isomeren kann man eindeutig anhand ihrer ^{31}P-NMR-Spektren unterscheiden. In I sind die Phosphoratome chemisch äquivalent. Dagegen erhält man von II ein Spektrum des Typs ABX_3 mit nicht äquivalenten Phosphoratomen.

Wie wir zeigen konnten, sind Zinn-Stickstoffverbindungen auch unter milden Reaktionsbedingungen für Mehrfachsubstitutionen geeignet. Elektrophile Substanzen mit zwei funktionellen Gruppen sollten deshalb mit Organozinnaminen Ringverbindungen bilden.

(17) $[(CH_3)_3Sn]_3N + SO_2(NPCl_3)_2$ ⟶



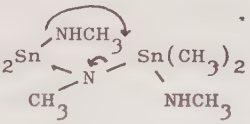
+ $2(CH_3)_3SnCl$

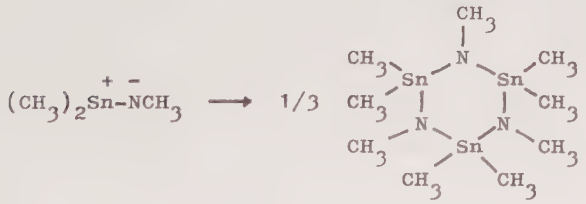
Bei einer Temperatur von -40^oC ist die Reaktion quantitativ. Der entstandene Heterocyclus konnte durch Analyse, IR-, NMR- und Massenspektrum identifiziert werden. Charakteristische Singuletts im ^1H-NMR und ^{31}P-NMR belegen die angegebene Struktur. Im Massenspektrum beobachtet man als höchsten Peak das Bruchstück $[M\text{-}CH_3]^+$.

Eine neue Methode für die Darstellung größerer anorganischer Ringsysteme fanden wir bei unseren Untersuchungen. Organozinnamine, die noch N-H-Gruppen enthalten, kondensieren stets unter Aminabspaltung[8].

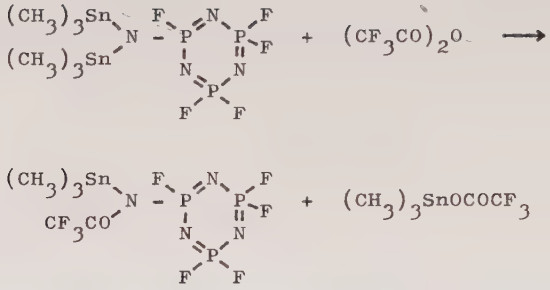
(18) $2\ (CH_3)_3SnNHCH_3 \longrightarrow NH_2CH_3 + (CH_3)_3SnNCH_3Sn(CH_3)_3$

Cyclotristannazane bilden sich, wenn man bifunktionelle Organozinnhalogenide mit primären Aminen substituiert. Die Reaktion verläuft nach einem Mechanismus, der sich aus Kondensation, Rekombination und abschließender Ringbildung zusammensetzen könnte.

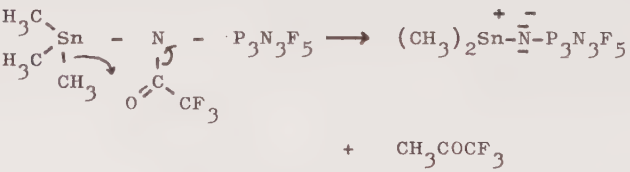
(19) $2(CH_3)_2Sn(NHCH_3)_2 \longrightarrow$  $\longrightarrow$



Wir fanden einen neuen Cyclisierungsmechanismus, bei dem intramolekular in einer Eliminierung die Sn-C-Bindung (E_{Sn-N} = 55 kcal/mol) gespalten wird.
Die folgende Reaktion verläuft zunächst wie in Kapitel B3 beschrieben.

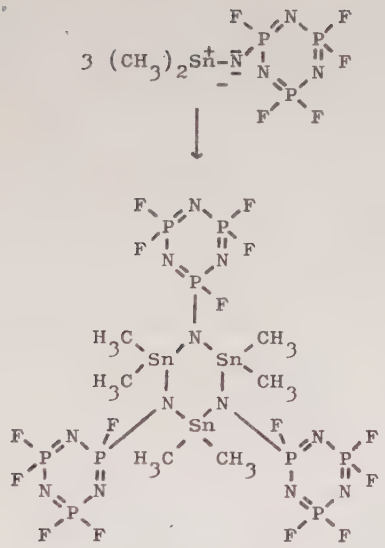
(20) 

Der Ester kann durch Sublimation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Die zurückbleibende Flüssigkeit hat im IR-Spektrum eine charakteristische C=O-Bande. Die Verbindung wird beim Erhitzen auf 100°C nach einiger Zeit fest und zeigt keine C=O-Absorption mehr. Wie wir nachweisen konnten, spaltet sich CH_3COCF_3 ab. Danach schlagen wir folgenden Mechanismus vor.

(21) 

Wie in (19) trimerisiert die ionische Form zu einem sechsgliedrigen Cyclotristannazan, da die Bildung einer Sn-N-Doppelbindung nicht möglich ist.

(22)



CH_3COCF_3 wird wahrscheinlich deshalb leicht eliminiert, weil das Anion am Stickstoff durch negative induktive und mesomere Effekte der $P_3N_3F_5$-Gruppe stabilisiert werden kann. Ersetzt man den $P_3N_3F_5$- durch einen $P_3N_3Cl_5$-Rest, so beobachtet man keine Eliminierung. Die ^{19}F-NMR- und ^{31}P-NMR-Spektren der Phosphazengruppen werden hier nicht erläutert. Sie zeigen die Signale der $P_3N_3F_5$-Gruppe (s. auch Abb. 10 und 14). Die große Kopplungskonstante $J_{H-^{119}Sn}$ = 72,3 Hz läßt auf eine $Sn(CH_3)_2$-Gruppe schließen. Für $XSn(CH_3)_3$-Verbindungen liegt $J_{H-^{119}Sn}$ im allgemeinen bei 60 Hz. Im Massenspektrum findet man mit der höchsten relativen Intensität die Peaks $[M-CH_3]^+$.

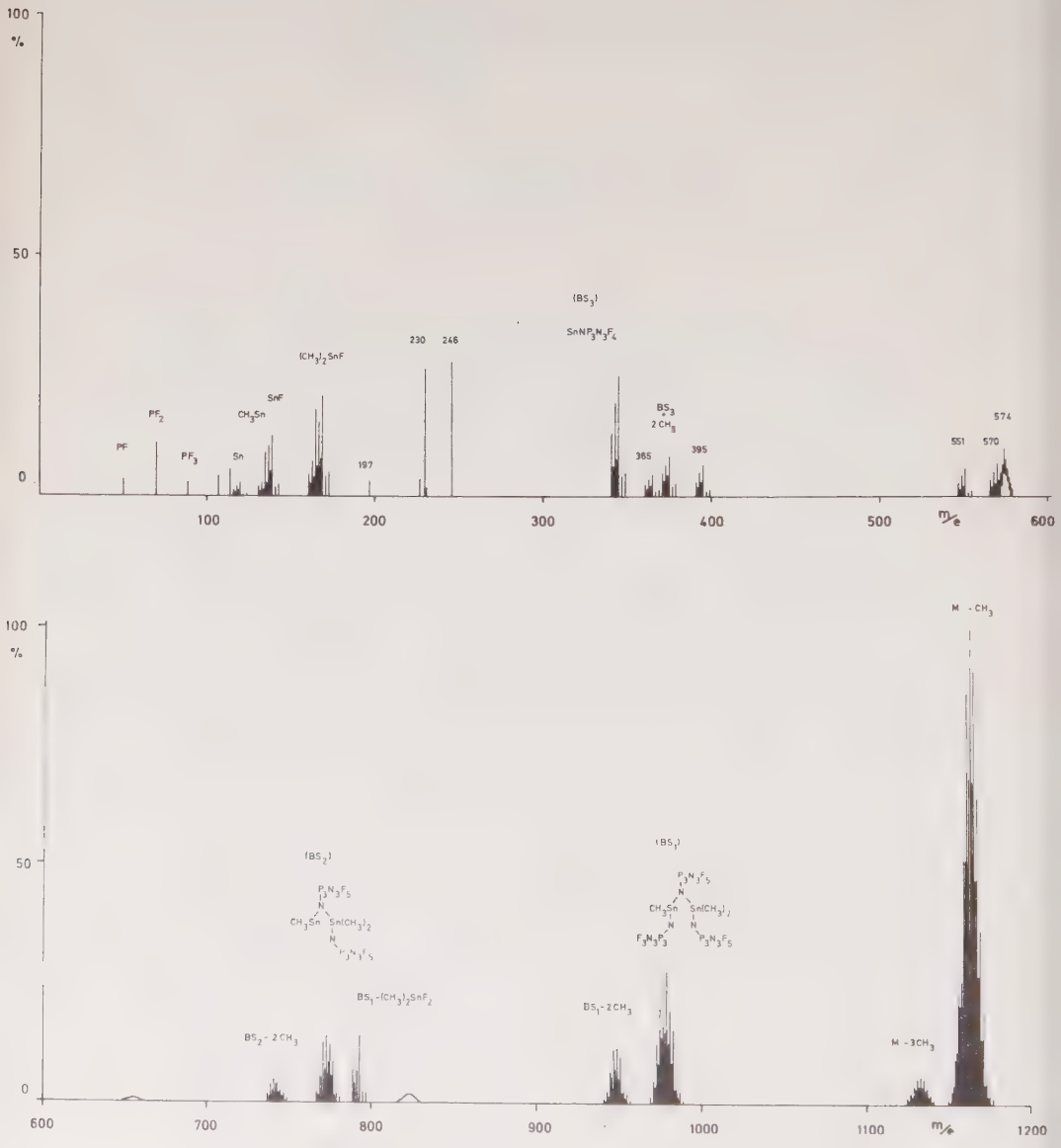


Abb. 20 Massenspektrum von $[(CH_3)_2SnNP_3N_3F_5]_3$

Ein weiteres wichtiges Bruchstück entsteht aus diesem durch Abspaltung von $(CH_3)_2SnF_2$. Diese Tatsache kann man anhand der breiten Bande bei 825 erklären. Liegt die Halbwertszeit der Lebensdauer der Ionen in der Größenordnung 10^{-5} sec., kann ein Teil auf dem Weg von seiner Bildung zum Auffänger zerfallen. Sie kommen daher nicht mit der Masse m_1, sondern nach Abspaltung eines Bruchstücks mit der Masse m_2 an. Sie werden weder als Ion der Masse m_1 noch als solches der Masse m_2 registriet, sondern führen zur Bildung einer breiten Bande (s. Abb. 20), deren Maximum nach der folgenden Gleichung errechnet werden kann[33].

$$m = \frac{m_2^2}{m_1}$$

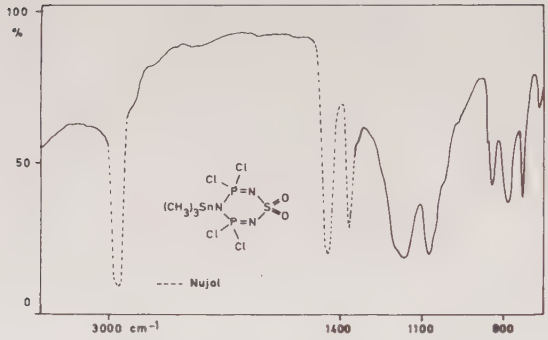


Abb. 21 IR-Spektrum von $(CH_3)_3SnN(PCl_2N)_2SO_2$

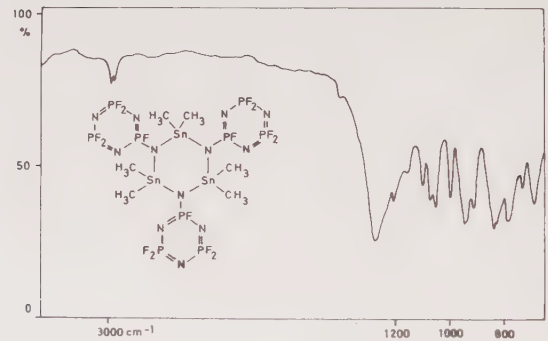


Abb. 22 IR-Spektrum von $[(CH_3)_2SnNP_3N_3F_5]_3$

5 Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in sorgfältig getrockneten und heiß zusammengesetzten Geräten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden ebenfalls sorgfältig getrocknet. Die ^{19}F-NMR- und ^{1}H-NMR-Spektren haben wir mit dem Varian-Gerät A56/60 in CCl_4 oder in Substanz (Flüssigkeiten) vermessen. Für die ^{19}F-NMR-Untersuchungen diente $CFCl_3$ und für die ^{1}H-NMR-Spektren $(CH_3)_4Si$ als äußerer Standard. Mit dem Gerät HFX-8 von Bruker und 85 proz. Phosphorsäure als äußerem Standard wurden die ^{31}P-NMR-Messungen ausgeführt. Die Verbindungen 13-29 wurden mit dem Gerät NV-14 der Firma Varian mit internem Standard vermessen.

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrographen 157 aufgenommen (Flüssigkeiten in kapillarer Schichtdicke, Festsubstanzen als KBr-Preßlinge oder mit Nujol als Einbettungsmittel zwischen KBr-Platten; Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach).

Die Massenspektren sind mit dem Gerät CH7 der Firma Varian vermessen worden. Von Bruchstücken, die Chlor oder Zinn enthalten, werden nur die Peaks mit den häufigsten Isotopen ^{35}Cl und ^{120}Sn angegeben.

$P_2O_3F_4$ [34], $PSFCl_2$ [35], $P_3N_3F_6$ [36], $SO_2(NPCl_3)_2$ [37], FSO_2NPCl_3 [38], $ClSOC_4F_9$ [39], $[(CH_3)_3Sn]_2NCH_3$ [8] und $[(CH_3)_3Sn]_3N$ [9] stellten wir nach Literaturangaben her.

Ausbeuten und Kenndaten der Verbindungen 1-10 s. Tab. 1 und 4.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 1-6

In einem Zweihalskolben wird das Halogenid, in Äther gelöst, vorgegeben. Unter Rühren wird $[(CH_3)_3Sn]_2NCH_3$ (1-3) oder $[(CH_3)_3Sn]_3N$ (4-6), in Äther gelöst, zugetropft. Es wird weitere 2h gerührt. Der Niederschlag von $(CH_3)_3SnF$ wird abgetrennt, der Äther abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert oder aus CCl_4 umkristallisiert. Das bei der Darstellung von 2, 3 und 6 entstehende $(CH_3)_3SnCl$ zieht man im Vakuum ab.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 7-10

Die Zinnverbindung wird in CH_2Cl_2 gelöst vorgelegt. Unter Rühren tropft man $P_2O_3F_4$, in CH_2Cl_2gelöst, dazu. Die flüchtigen Produkte werden im Vakuum abgesaugt und der Rückstand fraktioniert destilliert.
Die jeweiligen Ausgangssubstanzen sind in Klammern hinter den dargestellten Verbindungen angegeben.

$(CH_3)_3SnNCH_3P_3N_3F_5$ 1 $(P_3N_3F_6)$

$C_4H_{12}F_5N_4P_3Sn$ (422,6) Ber. C 11,36 H 2,84 F 22,48 N 13,25
Gef. C 11,5 H 2,8 F 22,3 N 13,3

IR: 2960s, 2910s, 2810s, 1990s, 1455s, 1438s, 1400s, 1260sst, 1223st, 1105st, 1007m, 983m, 955st, 925sst, 902st, 825sst, 780st, 738 cm^{-1}m.

^{1}H-NMR: $\delta_{H(Sn)}$ = - 0,70 ppm, $\delta_{H(N)}$ = - 2,95 ppm
$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 58,9 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 56,5 Hz
$^3J_{H-P}$ = 17,5 Hz, $^4J_{H-F}$ = 1,2 Hz
$^3J_{H-^{119,117}Sn}$ = 23,5 Hz

^{19}F-NMR: $\delta_{F(PF_2)}$ = 70 ppm, $\delta_{F(PF)}$ = 53 ppm
$J_{F-P(PF_2)}$ = 890 Hz, $J_{F-P(PF)}$ = 920 Hz

^{31}P-NMR: $\delta_{P(PF_2)}$ = - 9,5 ppm, $\delta_{P(PF)}$ = - 24,0 ppm

MS: m/e 409:M-CH_3(3%), 379:M-$(CH_3)_3$(2%), 260:$HNCH_3P_3N_3F_5$ (27%), 259:$NCH_3P_3N_3F_5$(19%), 231:$P_3N_3F_5H$(65%), 230:$P_3N_3F_5$(100%).

Außerdem treten noch kleinere Bruchstücke des $P_3N_3F_5$- und des $(CH_3)_3Sn$-Restes auf.

$(CH_3)_3SnNCH_3PSCl_2$ 2 $(PSCl_3)$

$C_4H_{12}Cl_2NPSSn$ (326,5) Ber. C 14,69 H 3,67 Cl 21,79 N 4,28
Gef. C 14,8 H 3,7 Cl 21,7 N 4,2

IR: 2960s, 2910m, 2800s, 1450m, 1430s, 1390s, 1186st, 1080sst, 1016s, 875sst, 775 sst, 705 cm^{-1}sst.

^{1}H-NMR: $\delta_{H(Sn)}$ = - 1,20 ppm, $\delta_{H(N)}$ = - 3,08 ppm
$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 60,4 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 57,5 Hz,
$^3J_{H-P}$ = 22,5 Hz

MS: m/e 312:M-CH_3(42%), 292:M-Cl(3%), 282:M-$(CH_3)_3$(3%), 165:$(CH_3)_3Sn$(100%), 163:$HNCH_3PSCl_2$(100%), 133: $PSCl_2$(42%), 130:NCH_3PCl_2(70%).

Weitere kleinere Bruchstücke können der Veröffentlichung entnommen werden.

$(CH_3)_3SnNCH_3SOC_4F_9$ 3 $(ClSOC_4F_9)$

$C_8H_{12}F_9NOSSn$ (459,6) Ber. C 20,87 H 2,61 N 3,04

Gef. C 20,9 H 2,7 N 3,0

IR: 2960s, 2910m, 2800s, 1450m, 1400s, 1340st, 1200sst, 1130st, 1100m, 1070st, 1030st, 990st, 850m, 830m, 775st, 740s, 720m, 690 cm^{-1}m.

^{1}H-NMR: $\delta_{H(Sn)}$ = - 0,71 ppm, $\delta_{H(N)}$ = - 3,01 ppm

$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 62,4 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 59,6 Hz

MS: m/e 446:M-CH_3(7%), 242:M-C_4F_9(16%), 227:$(CH_3)_3SnNSO$ (11%), 219:C_4F_9(4%), 212:CH_3SnNCH_3SO(4%), 165: $(CH_3)_3Sn$(72%), 150:$(CH_3)_3Sn$(13%), 135:CH_3Sn(32%), 120:Sn(9%), 110:C_2F_5(4%), 78:$HNCH_3SO$(100%), 77: NCH_3SO(14%).

Weiter treten noch kleinere Bruchstücke auf.

$[(CH_3)_3Sn]_2NP_3N_3F_5$ 4 $(P_3N_3F_6)$

$C_6H_{18}F_5N_4P_3Sn_2$ (571,2) Ber. C 12,61 H 3,15 F 16,64 N 9,81

Gef. C 12,6 H 3,1 F 16,3 N 9,7

IR: 2970m, 2910m, 1990s, 1400s, 1270sst, 1200m, 1164s, 1082sst, 1000st, 930sst, 830sst, 780sst, 735m, 685 cm^{-1}st.

^{1}H-NMR: δ_H = - 0,50 ppm, $^2J_{H-^{119}Sn}$ = 57,1 Hz

$^2J_{H-^{117}Sn}$ = 54, 5 Hz

^{19}F-NMR: $\delta_{F(PF_2)}$ = 68 ppm, $\delta_{F(PF)}$ = 35 ppm

$J_{F-P(PF_2)}$ = 880 Hz, $J_{F-P(PF)}$ = 920 Hz

^{31}P-NMR: $\delta_{P(PF_2)}$ = - 9,0 ppm, $\delta_{P(PF)}$ = - 23 ppm

MS: m/e 559:M-CH_3(40%), 529:M-$(CH_3)_3$(7%), 375:?Sn(15%), 365:?Sn(25%), 344: $(CH_3)_3Sn_2N$(11%), 246:$P_3N_3F_5NH_2$ (55%), 230:$P_3N_3F_5$(50%), 165:$(CH_3)_3$Sn(100%).

Es werden noch Sn-haltige Bruchstücke kleinerer Masse und die typischen Phosphazenbruchstücke beobachtet.

$[(CH_3)_3Sn]_2NSO_2C_4F_9$ 5 ($FSO_2C_4F_9$)

$C_{10}H_{18}F_9NO_2SSn_2$ (624,2) Ber. C 19,23 H 2,88 F 27,39
Gef. C 19,6 H 3,0 F 27,2

IR: 2970s, 2900s, 1355m, 1330m, 1308sst, 1255m, 1238st, 1198st, 1143sst, 1045sst, 988st, 860s, 785sst, 730sst, 695 cm^{-1} st.

^{1}H-NMR: δ_H = - 0,77 ppm, $^2J_{H-^{119}Sn}$ = 58,6 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 56,0 Hz

MS: m/e 612:M-CH_3(15%), 447:$(CH_3)_2SnNSO_2C_4F_9$(11%), 344: $(CH_3)_3Sn_2N$(2%), 329: $(CH_3)_5Sn_2N$(11%), 314: $(CH_3)_4Sn_2N$(3%), 299:$(CH_3)_3Sn_2N$(4%), 228:$(CH_3)_2SnNSO_2$(4%), 219:C_4F_9(7%), 212:$(CH_3)_2SnNSO$(4%), 165:$(CH_3)_3$Sn(100%).

Weitere Sn-haltige- und C_4F_9-Bruchstücke sind hier nicht aufgeführt.

$[(CH_3)_3Sn]_2NPCl_2NSO_2F$ 6 (FSO_2NPCl_3)

$C_6H_{18}Cl_2FN_2O_2PSSn_2$ (540,1) Ber. C 13,33 H 3,33 F 3,52
Gef. C 13,4 H 3,4 F 3,4

IR: 2950s, 2890s, 1320st, 1210sst, 1125st, 810m, 780sst, 720 cm^{-1} st.

^{1}H-NMR: δ_H = - 0,79 ppm, $^{2}J_{H-^{119}Sn}$ = 65,7 Hz

$^{2}J_{H-^{117}Sn}$ = 62,9 Hz

^{19}F-NMR: δ_F = - 39,4 ppm

$POF_2NCH_3P_3N_3F_5$ 7 (1)

$CH_3F_7N_4OP_4$ (344,0) Ber. C 3,49 H 0,87 F 38,66 N 16,28 P 36,05

Gef. C 3,8 H 1,0 F 37,7 N 16,8 P 35,2

IR: 2960s, 2910s, 1465m, 1435m, 1355sst, 1280sst, 1235sst, 1083sst, 1028m, 990sst, 950sst, 910sst, 875sst, 850sst, 822m, 749m, 675 cm^{-1}st.

^{1}H-NMR: δ_H = - 3,32 ppm, $^{3}J_{H-P(O)} = {}^{3}J_{H-P(F)}$ = 11,1 Hz

^{19}F-NMR: $\delta_{F(POF_2)}$ = 73,5 ppm, $\delta_{F(PF_2)}$ = 71,5 ppm,

$\delta_{F(PF)}$ = 62,5 ppm, $J_{F-P(PO)}$ = 1038 Hz,

$J_{F-P(PF_2)}$ = 880 Hz, $J_{F-P(PF)}$ = 910 Hz,

$^{3}J_{F-P(POF_2NPF)}$ = 5,5 Hz

^{31}P-NMR: $\delta_{P(PO)}$ = 13,5 ppm, $\delta_{P(PF_2)}$ = - 8,8 ppm,

$\delta_{P(PF)}$ = - 17,5 ppm

MS: m/e 344:M(8%), 325:M-F(2%), 313:$P_3N_3F_5NPF_2$(2%), 259:$P_3N_3F_5NCH_3$(9%), 231:$P_3N_3F_5H$(100%), 230: $P_3N_3F_5$(5%), 114:NCH_3POF_2(15%).

Außerdem treten die charakteristischen Phosphazenbruchstücke auf.

POF_2NCH_3PSFCl 8 $((CH_3)_3SnNCH_3PSFCl)$

$CH_3ClF_3NOP_2S$ (231,5) Ber. C 5,18 H 1,30 Cl 15,37 F 24,61

Gef. C 5,3 H 1,3 Cl 15,5 F 24,1

IR: 2960s, 2910s, 1463s, 1440m, 1352sst, 1219st, 1110m, 1055sst, 950sst, 747sst, 695 cm^{-1}m.

^{1}H-NMR: δ_H = - 3,49 ppm, $^3J_{H-P(O)}$ = 11,0 Hz, $^3J_{H-P(S)}$ = 13,6 Hz, $^4J_{H-F}$ = 1,4 Hz

^{19}F-NMR: $\delta_{F(POF_A)}$ = 68,9 ppm, $\delta_{F(POF_B)}$ = 70,3 ppm, $\delta_{F(PSFCl)}$ = 16,9 ppm

J_{F_A-P} = 1049,5 Hz, J_{F_B-P} = 1048,5 Hz

$^2J_{F_A-F_B}$ = 128,0 Hz, $^3J_{F_A-P}$ = 4,0 Hz

$^3J_{F_B-P}$ = 4,3 Hz, $^4J_{F_A-F}$ = 5,5 Hz,

$^4J_{F_B-F}$ = 8,5 Hz, J_{F-P} = 1153 Hz, $^3J_{F-P}$ = 6,5 Hz

^{31}P-NMR: $\delta_{P(O)}$ = 15,3 ppm, $\delta_{P(S)}$ = - 58,1 ppm

$^2J_{P-P}$ = 21,8 Hz

MS: m/e 231:M(26%), 196:M-Cl(12%), 164:POF_2NCH_3PF(11%), 118:PSFCl(19%), 114:POF_2NCH_3(100%), 85:POF_2/PFCl(33%), 82:PSF(9%), 69:PF_2(17%), 50:PF(7%), 47:PO(5%).

$POF_2NCH_3PSCl_2$ 9 (2)

$CH_3Cl_2F_2NOP_2S$ (247,9) Ber. C 4,83 H 1,21 Cl 28,69 F 15,31
Gef. C 4,9 H 1,3 Cl 29,2 F 14,7

IR: 2960s, 2910s, 1455s, 1435m, 1346sst, 1205st, 1090m, 1038sst, 920sst, 893sst, 763st, 720 cm^{-1}m.

^{1}H-NMR: δ_H = - 3,51 ppm, $^3J_{H-P(O)}$ = 10,8 Hz, $^3J_{H-P(S)}$ = 15,3 Hz
$^4J_{H-F}$ = 1,8 Hz

^{19}F-NMR: δ_F = 65,7 ppm, J_{F-P} = 1053 Hz, $^3J_{F-P}$ = 4,7 Hz

^{31}P-NMR: $\delta_{P(O)}$ = 16,7 ppm, $\delta_{P(S)}$ = - 45,1 ppm,
$^2J_{P-P}$ = 22,9 Hz

MS: m/e 247:M(15%), 212:M-Cl(16%), 163:$HNCH_3PSCl_2$(24%), 133:$PSCl_2$(17%), 130:POF_2NP(33%), 114:POF_2NCH_3(100%), 101:PCl_2(17%), 91:$PNCH_3P$(55%), 85:POF_2(16%), 69: PF_2(52%), 63:PS(37%), 60:$PNCH_3$(17%), 50:PF(4%), 47:PO(11%).

$(CH_3)_3SnN(POF_2)P_3N_3F_5$ 10 (4)

$C_3H_9F_7N_4OP_4Sn$ (492,6) Ber. C 7,31 H 1,83 F 26,98 N 11,35
Gef. C 7,7 H 2,0 F 26,3 N 11,0

IR: 2960s, 2890s, 1400s, 1362sst, 1260sst, 1158sst, 930sst, 880st, 840sst, 785sst, 730 cm^{-1}s.

^{1}H-NMR: δ_H= - 0,79 ppm,
$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 67,4 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 64,6 Hz

^{19}F-NMR: $\delta_{F(POF_2)}$ = 73,6 ppm, $\delta_{F(PF_2)}$ = 69,2 ppm

$\delta_{F(PF)}$ = 44,2 ppm, $J_{F-P(O)}$ = 960 Hz,

$J_{F-P(PF_2)}$ = 880 Hz, $J_{F-P(PF)}$ = 920 Hz,

$^3J_{F-P(PF)}$ = 4,6 Hz

^{31}P-NMR: $\delta_{P(O)}$ = 22 ppm, $\delta_{P(PF_2)}$ = - 8 ppm,

$\delta_{P(PF)}$ = - 5 ppm, $^2J_{P-P}$ = 105 Hz

MS: m/e 494:M(42%), 479:M-CH_3(100%), 449:M-$(CH_3)_3$(67%), 330:$P_3N_3F_5NHPOF_2$(49%), 246:$P_3N_3F_5NH_2$(30%), 230: $P_3N_3F_5$(98%), 169:$(CH_3)_2SnF$(58%), 165:$(CH_3)_3Sn$(72%), 150:$(CH_3)_2Sn$(16%), 139:SnF(86%), 135:CH_3Sn(72%), 120:Sn(21%), 85:POF_2(72%), 69:PF_2(56%).

$(CH_3)_3SnN(PCl_2N)_2SO_2$ 11 $(SO_2(NPCl_3)_2)$

Die Reaktion wird entsprechend der Arbeitsvorschrift für die Verbindungen 1-6, jedoch bei - 40°C, durchgeführt.

$C_3H_9Cl_4N_3O_2P_2SSn$ (473,4) Ber. C 7,60 H 1,90 Cl 30,04 N 8,86

Gef. C 7,9 H 2,0 Cl 29,8 N 8,7

IR: 2960s, 2900s, 1400s, 1310st, 1190sst, 1085sst, 870m, 855m, 785st, 733m, 673 cm^{-1}s.

^{1}H-NMR: δ_H = - 0,79 ppm,

$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 60,0 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 57,6 Hz,

^{31}P-NMR: δ_P = 15,7 ppm

MS: m/e 460:M-CH_3(1%), 308:M-$Sn(CH_3)_3$(4%), 292:$N_3P_2Cl_4SO$ (1%), 273:$N_3P_2Cl_3SO_2$(4%), 238:$N_3P_2Cl_2SO_2$(7%), 205:$N_3P_2ClSO_2$(4%).

Außerdem treten kleinere Bruchstücke auf.

$[(CH_3)_2SnNP_3N_3F_5]_3$ 12

Zu 10,42 g (1/50 mol) 4 in 50 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren 4,20 g (1/50 mol) $(CF_3CO)_2O$ getropft. Nach 2 h Rühren wird abgesaugt und das $(CH_3)_3SnOCOCF_3$ durch Sublimation abgetrennt. Der Rückstand wird bis zum Verfestigen auf 100°C erhitzt und anschließend aus Äther/Petroläther umkristallisiert.

$C_6H_{18}F_{15}N_{12}P_9Sn_3$ (1177,8) Ber. C 6,11 H 1,53 F 24,20 N 14,25

Gef. C 6,3 H 1,6 F 23,3 N 14,3

IR: 2960s, 2900s, 1270sst, 1208s, 1100s, 1070m, 1050m, 995m, 945st, 910m, 835st, 785st, 730s, 690 cm^{-1}m.

^{1}H-NMR: δ_H = - 1,00 ppm

$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 72,3 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 69,3 Hz

^{19}F-NMR: $\delta_{F(PF_2)}$ = 69,3 ppm, $\delta_{F(PF)}$ = 37,4 ppm,

$J_{F-P(PF_2)}$ = 880 Hz, $J_{F-P(PF)}$ = 920 ppm

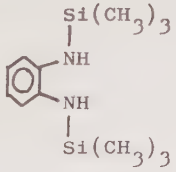
MS: s. Abb. 20.

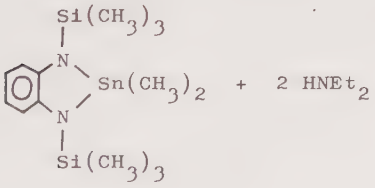
6 Synthese von Si-N-Sn-Verbindungen

Gemischt substituierte Amine, die Silizium- und Zinnalkylreste enthalten, sind bisher kaum bekannt, obwohl sie beträchtlichen präparativen Wert hätten. Da bei Reaktionen derartiger Verbindungen mit Elektrophilen immer die Stannylreste substituiert werden, könnte man auf diesem Wege sonst nicht darstellbare Si-Verbindungen erhalten.
Bisher bekannte gemischte Derivate erhielt man durch Salzreaktionen oder Transaminierungen[10]. Triebkraft der folgenden Reaktion ist die hohe Bildungsenthalpie des NaCl.

(23) $(CH_3)_3SnCl + [(CH_3)_3Si]_2NNa \longrightarrow$
$[(CH_3)_3Si]_2NSn(CH_3)_3 + NaCl$

Durch Transaminierungen kann man cyclische und acyclische Verbindungen darstellen.

(24) $(CH_3)_2SnNEt_2$ +  $\longrightarrow$



(25) $CH_3Sn(NMe_2)_3 + [(CH_3)_3Si]_2NH \longrightarrow$

$$CH_3Sn\begin{matrix}\diagup NMe_2 \\ -NMe_2 \\ \diagdown N[Si(CH_3)_3]_2\end{matrix} + HNMe_2$$

Wir ließen Tris(trimethylstannyl)amin mit Silylchloriden reagieren. Die Reaktion verläuft exotherm unter Spaltung der Sn-N-Bindung. Da die neuen Verbindungen unter reduziertem Druck destillierbar sind (s.Tab.7), kann man das Trimethylzinnchlorid durch Abziehen in eine Schutzfalle leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernen. Mit Wasser reagieren sie explosionsartig entsprechend der folgenden Gleichung.

(26) $2\ [(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_3 + 6\ H_2O \longrightarrow$
$4\ (CH_3)_3SnOH + 2\ NH_3 + (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$

Bei den teilchlorierten Verbindungen wird anscheinend zuerst die Si-Cl-Bindung angegriffen. Wir konnten massenspektrometrisch ein Bruchstück nachweisen, das der Masse des folgenden Silanons entspricht.

(27) $2\ [(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2Cl + 2\ H_2O \longrightarrow$
$2\ HCl + H_2O + [[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2]_2O$

Die chlorierten Si-N-Verbindungen reagieren auch bei mehrstündigem Erhitzen auf etwa 100°C nicht mehr mit über-

schüssigem Tri(trimethylstannyl)amin.
Mit Silbersalzen lassen sich die Chloratome jedoch substituieren. Auf diese Weise erhält man neue interessante funktionelle Gruppen, wenn man AgNCO oder AgNCS als Reaktant einsetzt. Durch den Austausch des Chloratoms gegen die weniger elektronegativen Pseudohalogenide wird die Basizität des zentralen Stickstoffatoms erhöht (s.Kap. C3).

Tabelle 7

Verbindung	Ausbeute	Sdp./Torr	Schmp.
13 $[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_3$	85 %	52°C/0.4	
14 $[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2Cl$	83 %	65°C/0.1	
15 $[(CH_3)_3Sn]_2NSiCH_3Cl_2$	88 %	74°C/0.1	
16 $[(CH_3)_3Sn]_2NSiCl_3$	86 %	84°C/0.4	46-48°C
17 $[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2NCO$	88 %	66°C/0.1	
18 $[(CH_3)_3Sn]_2NSiCH_3(NCO)_2$	86 %	80°C/0.1	
19 $[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2NCS$	90 %	80°C/0.1	
20 $[(CH_3)_3Sn]_2NSiCH_3(NCS)_2$	82 %	102°C/0.1	25-28°C

6.1 IR-Spektren

Die IR-Spektren sind recht einfach zu interpretieren. In der Tabelle 8 sind die wichtigsten Banden zugeordnet. Die asymmetrischen N=C=O- bzw. N=C=S-Schwingungen absorbieren bei 2300 und 2090/2095 cm^{-1}.

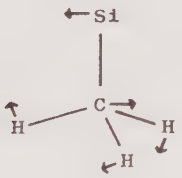
Tabelle 8

$XSiR_3$	$XSiR_2Cl$	$XSiRCl_2$	$XSiCl_3$	$XSiR_2NCO$	$XSiR(NCO)_2$	$XSiR_2NCS$	$XSiR(NCS)_2$	Zuordnung
2960	2940	2960	2960	2980	2980	2960	2980	ν_{as}C-H
2910	2890	2900	2900	2930	2930	2910	2910	ν_{s}C-H
				2300	2300			N=C=O
						2095	2090	N=C=S
1410	1400	1400	1400	1420	1440	1405	1410	δ_{as}C-H
1265/ 1250	1250	1255		1260	1268	1260	1270	δ_{s}C-H($SiCH_3$)
1203	1198	1200	1201	1197	1198	1195	1200	δ_{s}C-H($SnCH_3$)
1195	1187	1190	1193					δ_{s}C-H($SnCH_3$)
918	950	975		950	985	962	990	$SiCH_3$(Pendel)
838	790			830		800		$SiCH_3$(Pendel)
766	770	770	780	778	778	787	790	$SnCH_3$(Pendel)
710	708	725	715	715	745	720	745	$SnCH_3$(Pendel)
660	655	655		670	670	665	665	ν_{as}SiC

X = $(CH_3)_3Sn\diagdown N-\diagup Sn(CH_3)_3$ R = - CH_3

Für die symmetrischen C-H Deformationsschwingungen werden verschiedene Werte für die an Zinn- oder Siliziumatome gebundenen Methylgruppen registriert. Da höhere Wellenzahlen mit festerer Bindung korrelieren, ordnen wir die Banden zwischen 1250 und 1270 cm^{-1} den δ_s C-H(Si)- und die zwischen 1190 und 1200 cm^{-1} den δ_s C-H(Sn)-Schwingungen zu.

Wie wir erwartet haben, steigen die Wellenzahlen der Pendelschwingungen (CH_3Si, CH_3Sn) mit zunehmendem Halogenierungsgrad an. Infolge von (d-p)π-Rückbindung wird die Si-Hal-Bindung fester, so daß die Anregung der in der Abbildung angedeuteten Schwingung größere Energie erfordert.



Der (d-p)π-Charakter überträgt sich auch auf die Si-N-Sn-Bindung in verstärktem Maße. Dadurch verschiebt sich auch die $SnCH_3$-Pendelschwingung nach höheren Wellenzahlen. Symmetrische ($SiCH_3$)-Pendelschwingungen können nur auftreten, wenn mindestens zwei CH_3-Gruppen am Silizium gebunden sind (s.Tab.8)[40].

Die Abbildungen 23-30 zeigen die IR-Spektren der Verbindungen 13-20.

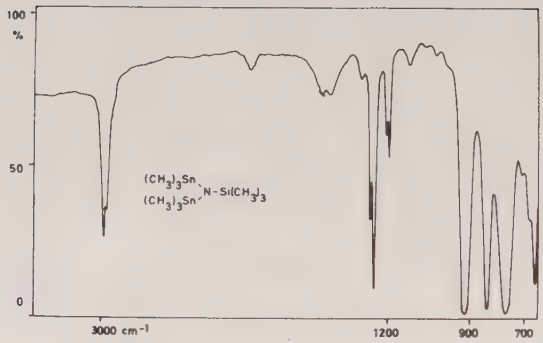


Abb. 23 IR - Spektrum von $[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_3$

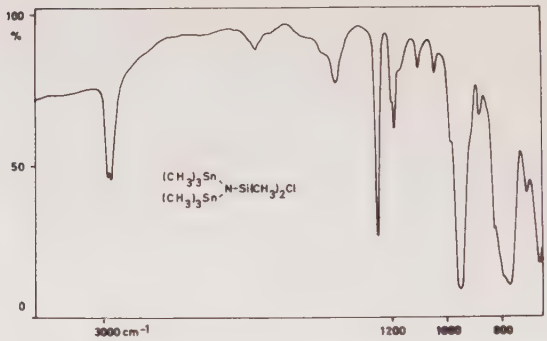


Abb. 24 IR - Spektrum von $[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2Cl$

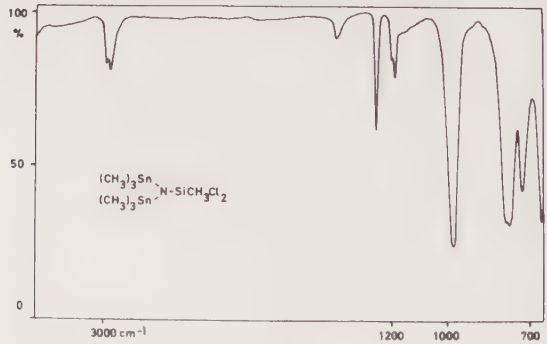


Abb. 25 IR - Spektrum von $[(CH_3)_3Sn]_2NSiCH_3Cl_2$

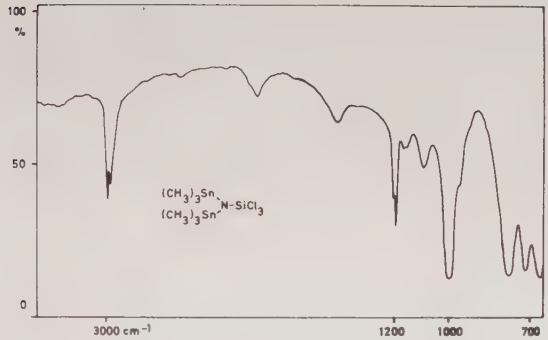


Abb. 26 IR - Spektrum von $[(CH_3)_3Sn]_2NSiCl_3$

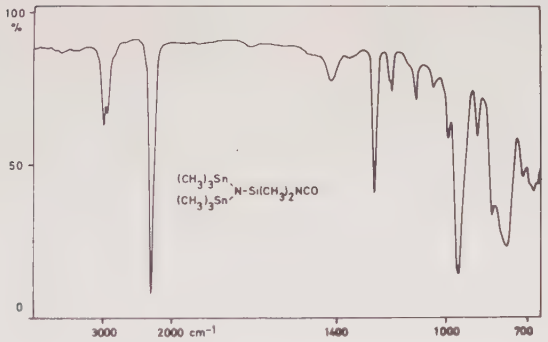


Abb. 27 IR - Spektrum von $[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2NCO$

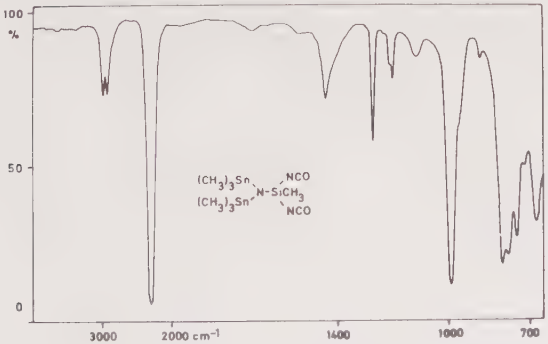


Abb. 28 IR - Spektrum von $[(CH_3)_3Sn]_2NSiCH_3(NCO)_2$

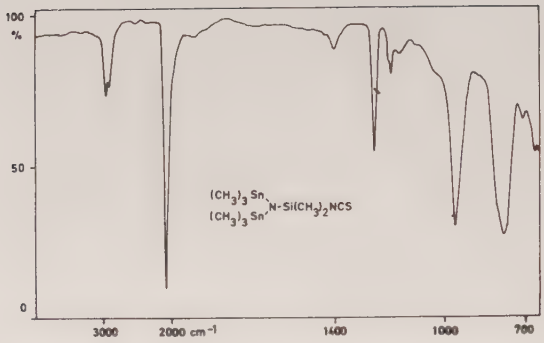


Abb. 29 IR - Spektrum von $[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2NCS$

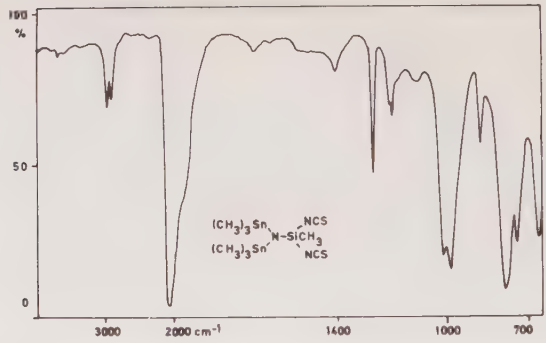


Abb. 30 IR - Spektrum von $[(CH_3)_3Sn]_2NSiCH_3(NCS)_2$

6.2 NMR-Spektren

Die NMR-Daten der Verbindungen 1-8 sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9

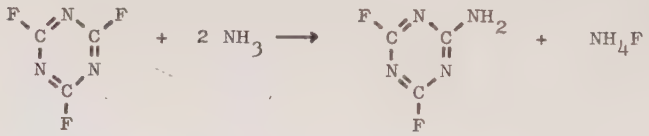
Verbindung	$\delta_{H(Si)}$ ppm	$\delta_{H(Sn)}$ ppm	$J_{H-^{119}Sn}$ Hz
13 $XSi(CH_3)_3$	- 0,05	- 0,24	55,2
14 $XSi(CH_3)_2Cl$	- 0,40	- 0,32	56,5
15 $XSiCH_3Cl_2$	- 0,72	- 0,37	57,2
16 $XSiCl_3$		- 0,43	57,4
17 $XSi(CH_3)_2NCO$	- 0,22	- 0,29	56,4
18 $XSiCH_3(NCO)_2$	- 0,37	- 0,35	56,9
19 $XSi(CH_3)_2NCS$	- 0,27	- 0,33	56,4
20 $XSiCH_3(NCS)_2$	- 0,46	- 0,40	56,9

$$X = \begin{matrix}(CH_3)_3Sn \\ (CH_3)_3Sn\end{matrix}\!\!>\!N -$$

Die chemischen Verschiebungen $\delta_{H(Si)}$ und auch $\delta_{H(Sn)}$ sind von den Substituenten und von deren Anzahl abhängig. Je mehr Methylgruppen durch elektronenziehende Substituenten ersetzt sind, desto geringer ist die elektronische Abschirmung der übrigen Protonen. Die Signale sind nach niedrigeren Feldstärken verschoben. Einen ähnlichen Gang beobachtet man bei $J_{H-^{119}Sn}$.

7 Selektive Spaltung der Sn-N-Bindung in Zinn-Silizium-Aminen

Bei der Umsetzung von Cyanurfluorid mit NH_3 in Äther bei - 80°C bildet sich das Amid[41].

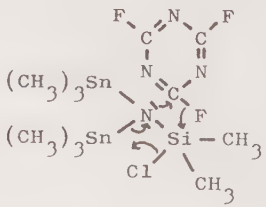
(28) 

In analoger Weise reagiert $C_3N_3F_3$ mit den Titelverbindungen. Wir erwarten einen Verlauf nach der folgenden allgemeinen Reaktionsgleichung.

(29) $[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_nCl_{3-n} + C_3N_3F_3 \longrightarrow$

$(CH_3)_3SnF + (CH_3)_3SnN(C_3N_3F_2)Si(CH_3)_nCl_{3-n}$

Das trifft für n=3 zu. Die teilchlorierten Verbindungen reagieren überraschend unter Fluor-Chlor-Austausch. Wir schließen einen Zweistufenmechanismus mit Fluorierung und darauf folgender Spaltung einer Sn-N-Bindung mit $C_3N_3F_2Cl$ aus (s.S.51) und schlagen folgenden Mechanismus vor.



Der nukeophile Angriff des Stickstoffs leitet die Reaktion ein. Daß sich anstelle der Sn-F- die Si-F-Bindung bildet, soll durch eine Energiebilanz erläutert werden. Für Gleichung (29) ergäben sich folgende Werte: Neu gebildet werden eine C-N-Bindung (E = 70 kcal/mol) und eine Sn-F-Bindung (E = 91 kcal/mol). Gelöst werden eine C-F- (E = 116 kcal/mol) und eine Sn-N-Bindung (E = 40 kcal/mol). Die Reaktion wäre mit einem Energiegewinn von 5 kcal/mol verbunden.

Bei der Austauschreaktion würden die Bindungen Si-F, C-N, Sn-Cl gebildet und Si-Cl, C-F, Sn-N gespalten. Die Dissoziationsenergien betragen in kcal/mol[42]:

Si-F	= 126	Si-Cl	= 93
C-N	= 70	C-F	= 116
Sn-Cl	= 75	Sn-N	= 40
	271		249

Die Bildung der neuen Bindungen wäre mit einem Energiegewinn von 22 kcal/mol verbunden. Insgesamt wären das gegenüber der Reaktion (29) ein Gewinn von 17 kcal/mol.

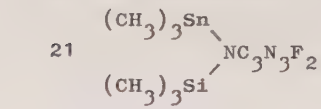
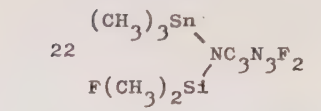
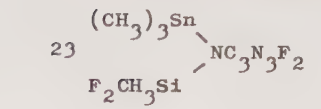
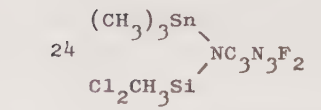
Die dichlorierte Verbindung reagiert mit einem dreifachen Überschuß an $C_3N_3F_3$ exotherm zu der gemischt halogenierten. Daran schließt sich eine Dismutierung entsprechend (30) an.

(30) $2C_3N_3F_2N\begin{matrix}\diagup SiCH_3FCl\\ \diagdown Sn(CH_3)_3\end{matrix} \longrightarrow C_3N_3F_2N\begin{matrix}\diagup SiCH_3F_2\\ \diagdown Sn(CH_3)_3\end{matrix}$

$+ \quad C_3N_3F_2N\begin{matrix}\diagup SiCH_3Cl_2\\ \diagdown Sn(CH_3)_3\end{matrix}$

Tabelle 10 zeigt die dargestellten Cyanurverbindungen.

Tabelle 10

Verbindung	Ausbeute	Sdp./Torr
21 	81 %	75°C/0.4
22 	86 %	64°C/0.4
23 	54 %	61°C/0.2
24 	59 %	76°C/0.2

7.1 IR-Spektren

Außer den in Kap. 5.1 besprochenen Banden treten die Absorptionen des Cyanurrings auf[43]. Zwischen 1400 und 1600 cm^{-1} absorbiert das Ringgerüst, und die zwei Banden bei 1100 cm^{-1} ordnen wir den CF-Schwingungen zu (s. Abb.).

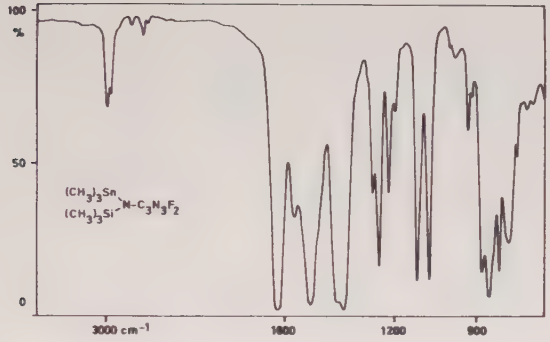


Abb. 31 IR-Spektrum von $(CH_3)_3SnN(C_3N_3F_2)Si(CH_3)_3$

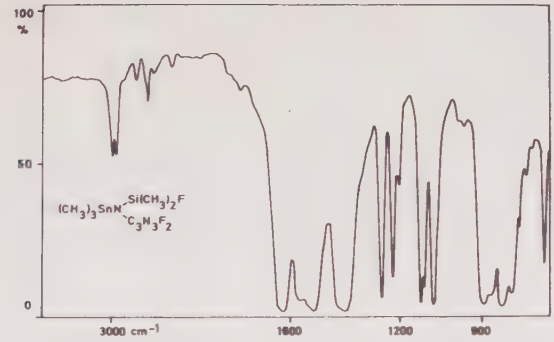


Abb. 32 IR-Spektrum von $(CH_3)_3SnN(C_3N_3F_2)Si(CH_3)_2F$

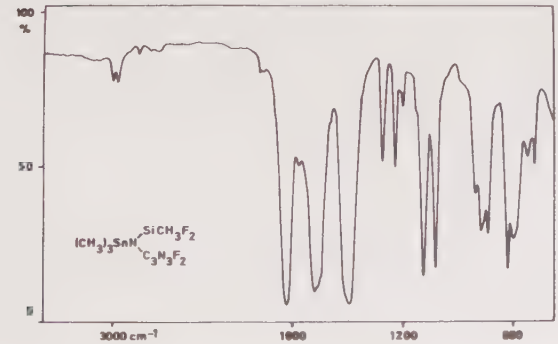


Abb. 33 IR-Spektrum von $(CH_3)_3SnN(C_3N_3F_2)SiCH_3F_2$

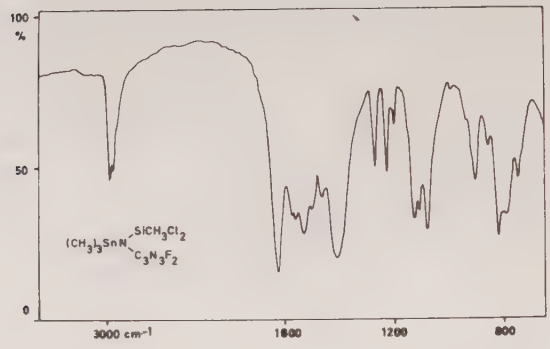


Abb. 34 IR-Spektrum von $(CH_3)_3SnN(C_3N_3F_2)SiCH_3Cl_2$

7.2 NMR-Spektren

Tabelle 11

Verbindung	$\delta_{H(Si)}$ ppm	$\delta_{H(Sn)}$ ppm	$\delta_{F(C)}$ ppm	$\delta_{F(Si)}$ ppm
21	- 0,33	- 0,53	41,7	
22	- 0,48	- 0,57	40,2	141,0
23	- 0,65	- 0,61	38,8	129,6
24	- 0,67	- 0,64	38,9	

Die chemischen Verschiebungen liegen in der zu erwartenden Größenordnung. Sie sind abhängig von der Art und Anzahl der am Silizium gebundenen Halogene. Eine Übersicht gibt Tabelle 11. In den Verbindungen 22 und 23 koppeln die $SiCH_3$-Protonen mit dem Si -Fluor über drei Bindungen. Die Signale sind in Multipletts aufgespalten. Spin-Spin-Wechselwirkung

zwischen Fluor und den $SnCH_3$-Protonen über 5 Bindungen erwartet man nicht, zumal in $(CH_3)_3SnF$ keine F-H-Kopplung über drei Bindungen erfolgt. Wir beobachten jedoch eine Aufspaltung von $^5J_{F-H}$ = 1,6 Hz bei 22 und $^5J_{F-H}$ = 0,9 Hz bei 23 (s. Abb. 35).

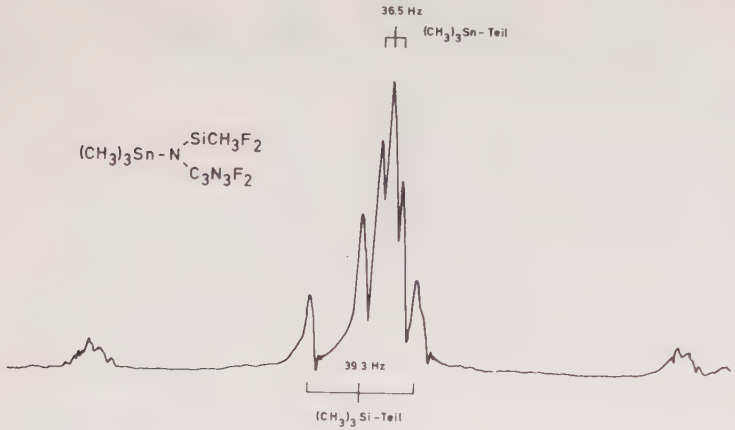


Abb. 35 ^{1}H-NMR-Spektrum von $(CH_3)_3SnN(C_3N_3F_2)SiCH_3F_2$

Im ^{1}H-NMR sind die $SnCH_3$-Signale aufgespalten, im ^{19}F-NMR ist das durch Kopplung mit den $SiCH_3$-Protonen entstehende Quartett durch Kopplung der Fluoratome mit den Protonen der $(CH_3)_3Sn$-Gruppe jeweils in ein Dezett aufgespalten (Abb. 36).

Ähnliche Wechselwirkungen über mehr als vier Bindungen beobachtet man in zahlreichen perfluorierten organischen

Verbindungen. Man nimmt an, daß die Kopplung dabei hauptsächlich durch den Raum und weniger über die Bindungen erfolgt[17].

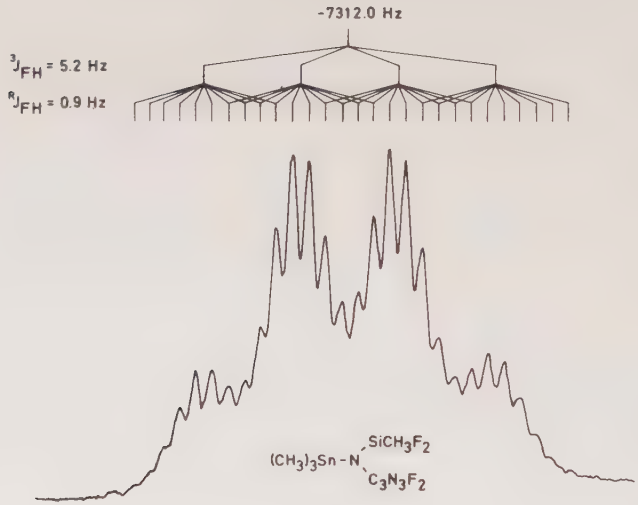


Abb. 36 ^{19}F-NMR-Spektrum von $(CH_3)_3SnN(C_3N_3F_2)SiCH_3F_2$

8 Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 13-16

In einem Einhalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter wird ein Überschuß an Silylchlorid vorgelegt und Tris(trimethylstannyl)amin langsam zugetropft. Anschließend erhitzt man 2 h auf 70°C, zieht das überschüssige Silylchlorid und das entstandene Trimethylzinnchlorid im Vakuum ab und destilliert den Rückstand. Bei der Darstellung von 15 und 16 wird die Reaktion in Äther ausgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 17-20

In einem Einhalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter legt man einen Überschuß Silbersalz vor und läßt 14 bzw. 15 unter Rühren zutropfen. Nach 10 h destilliert man das Reaktionsprodukt aus dem Gemisch.

Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindung 21

Zu einer Lösung von $C_3N_3F_3$ in Äther wird 13, ebenfalls in Äther gelöst, langsam zugetropft. Man läßt 1 h rühren, filtriert den Niederschlag von Trimethylzinnfluorid ab, zieht den Äther im Vakuum ab und destilliert den Rückstand.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 22-24

14 bzw. 15 läßt man unter Rühren zu einem Überschuß $C_3N_3F_3$ tropfen. Nach Beendigung der stark exothermen Reaktion erhitzt man 2 h auf 70°C, zieht das überschüssige $C_3N_3F_3$ und das entstandene $(CH_3)_3SnCl$ im Vakuum ab und destilliert fraktioniert.

$[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_3$ 13 $((CH_3)_3SiCl)$

$C_9H_{27}NSiSn_2$ (414,2) Ber. C 26,09 H 6,52 N 3,38

Gef. C 26,1 H 6,5 N 3,3

IR: 2960m, 2910s, 1410s, 1265m, 1250sst, 1203s, 1195s, 1120s, 918sst, 838sst, 766sst, 710s, 680s, 660 cm^{-1} st.

^{1}H-NMR: $\delta_{H(Sn)}$ = 0,24 ppm, $\delta_{H(Si)}$ = 0,05 ppm

$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 55,2 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 53,9 Hz

$[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2Cl$ 14 $((CH_3)_2SiCl_2)$

$C_8H_{24}ClNSiSn_2$ (434,7) Ber. C 22,12 H 5,53 Cl 8,20

Gef. C 22,1 H 5,5 Cl 8,2

IR: 2960m, 2910m, 1700s, 1400s, 1250st, 1198s, 1187s, 1100s, 1040s, 980s, 950sst, 879s, 825m, 790m, 779sst, 708m, 655 cm^{-1} sst.

^{1}H-NMR: $\delta_{H(Sn)}$ = - 0,32 ppm, $\delta_{H(Si)}$ = - 0,40 ppm

$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 56,5 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 53,6 Hz.

$[(CH_3)_3Sn]_2NSiCH_3Cl_2$ 15 (CH_3SiCl_3)

$C_7H_{21}Cl_2NSiSn_2$ (455,2) Ber. C 18,50 H 4,53 Cl 15,63
Gef. C 18,5 H 4,5 Cl 15,5

IR: 2960s, 2900s, 1400s, 1255m, 1200s, 1190s, 975sst, 785sst, 770sst, 725st, 655 cm^{-1}sst.

^{1}H-NMR: $\delta_{H(Sn)}$ = - 0,37 ppm, $\delta_{H(Si)}$ = - 0,72 ppm
$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 57,2 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 55,0 Hz

$[(CH_3)_3Sn]_2NSiCl_3$ 16 ($SiCl_4$)

$C_6H_{18}Cl_3NSiSn_2$ (475,7) Ber. C 15,35 H 3,79 Cl 22,42
Gef. C 15,1 H 3,9 Cl 22,1

IR: 2960s, 2900s, 1400s, 1201s, 1193m, 1090s, 1000sst, 780sst, 715sst, 660 cm^{-1}sst.

^{1}H-NMR: $\delta_{H(Sn)}$ = - 0,43 ppm
$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 57,4 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 55,4 Hz

$[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2NCO$ 17 (14)

$C_9H_{24}N_2OSiSn_2$ (441,2) Ber. C 24,47 H 5,44 N 6,34
Gef. C 24,6 H 5,5 N 6,5

IR: 2980m, 2930s, 2300sst, 1420s, 1340s, 1260st, 1197s, 1110s, 1045s, 990s, 950sst, 885s, 830m, 778sst, 715s, 670 cm^{-1}m.

^{1}H-NMR: $\delta_{H(Sn)}$ = - 0,29 ppm, $\delta_{H(Si)}$ = - 0,22 ppm
$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 56,4 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 54,0 Hz

$[(CH_3)_3Sn]_2NSiCH_3(NCO)_2$ 18 (15)

$C_9H_{21}N_3O_2SiSn_2$ (468,2) Ber. C 23,06 H 4,48 N 8,97

Gef. C 22,9 H 4,5 N 9,0

IR: 2980s, 2930s, 2300sst, 1440s, 1268m, 1198s, 1115s, 985sst, 800st, 778st, 745st, 670 cm^{-1}st.

^{1}H-NMR: $\delta_{H(Sn)}$ = - 0,35 ppm, $\delta_{H(Si)}$ = - 0,37 ppm

$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 56,9 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 54,3 Hz

$[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2NCS$ 19 (14)

$C_9H_{24}N_2SSiSn_2$ (457,2) Ber. C 23,64 H 5,25 N 6,12

Gef. C 23,7 H 5,3 N 6,1

IR: 2960s, 2910s, 2095sst, 1405s, 1260m, 1195s, 962st, 787st, 720s, 665s, 650 cm^{-1}s.

^{1}H-NMR: $\delta_{H(Sn)}$ = - 0,33 ppm, $\delta_{H(Si)}$ = - 0,27 ppm

$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 56,4 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 53,9 Hz

$[(CH_3)_3Sn]_2NSiCH_3(NCS)_2$ 20 (15)

$C_9H_{21}N_3S_2SiSn_2$ (500,2) Ber. C 21,61 H 4,20 N 8,40

Gef. C 21,5 H 4,3 N 8,5

IR: 2980s, 2910s, 2090sst, 1410s, 1270m, 1200s, 1110s, 1015st, 990sst, 875s, 790sst, 745st, 665 cm^{-1}st.

^{1}H-NMR: $\delta_{H(Sn)}$ = - 0,40 ppm, $\delta_{H(Si)}$ = - 0,46 ppm

$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 56,9 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 54,4 Hz

$(CH_3)_3SnN(C_3N_3F_2)Si(CH_3)_3$ 21 (13)

$C_9H_{18}F_2N_4SiSn$ (366,6) Ber. C 29,50 H 4,92 N 15,30

Gef. C 29,2 H 4,6 N 15,2

IR: 2970s, 2920s, 2610s, 2450s, 2400s, 1625sst, 1565m, 1515st, 1505st, 1407st, 1385sst, 1280m, 1255st, 1227m, 1198s, 1118st, 1070st, 980s, 930s, 915s, 880st, 850sst, 815st, 780st, 750s, 715 cm^{-1}s.

^{1}H-NMR: $\delta_{H(Sn)}$ = - 0,53 ppm, $\delta_{H(Si)}$ = - 0,33 ppm

$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 58,6 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 55,9 Hz

^{19}F-NMR: $\delta_{F(C)}$ = 41,7 ppm

$(CH_3)_3SnN(C_3N_3F_2)Si(CH_3)_2F$ 22 (14)

$C_8H_{15}F_3N_4SiSn$ (370,6) Ber. C 25,90 H 4,05 F 15,40

Gef. C 26,0 H 3,9 F 15,6

IR: 2980s, 2920s, 2620s, 2460s, 2400s, 1625sst, 1560st, 1510sst, 1400sst, 1265st, 1225m, 1202s, 1123st, 1110m, 1075st, 890sst, 860st, 820sst, 790st, 760s, 735s, 670 cm^{-1}m.

^{1}H-NMR: $\delta_{H(Sn)}$ = - 0,57 ppm, $\delta_{H(Si)}$ = - 0,48 ppm

$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 59,4 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 56,6 Hz

$^3J_{H(Si)-F}$ = 7,4 Hz, $^{5(R)}J_{H(Sn)-F}$ = 1,6 Hz

^{19}F-NMR: $\delta_{F(C)}$ = 40,2 ppm, $\delta_{F(Si)}$ = 141,0 ppm

$(CH_3)_3SnN(C_3N_3F_2)SiCH_3F_2$ 23 (15)

$C_7H_{12}F_4N_4SiSn$ (374,6) Ber. C 22,45 H 3,21 N 14,95
Gef. C 22,5 H 3,2 N 15,4

IR: 3000s, 2930s, 2620s, 2460s, 1620st, 1520sst, 1510m, 1405st, 1395sst, 1273m, 1226m, 1200s, 1123m, 1080st, 935m, 915st, 890st, 820st, 795st, 745s, 719 cm^{-1}m.

^{1}H-NMR: $\delta_{H(Sn)}$ = - 0,61 ppm, $\delta_{H(Si)}$ = - 0,65 ppm

$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 59,0 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 56,9 Hz

$^3J_{H(Si)-F}$ = 5,2 Hz, $^{5(R)}J_{H(Sn)-F}$ = 0,9 Hz

^{19}F-NMR: $\delta_{F(C)}$ = 38,8 ppm, $\delta_{F(Si)}$ = 129,6 ppm

$(CH_3)_3SnN(C_3N_3F_2)SiCH_3Cl_2$ 24 (15)

$C_7H_{12}Cl_2F_2N_4SiSn$ (407,6) Ber. C 20,60 H 2,94 N 13,75
Gef. C 20,5 H 3,0 N 14,0

IR: 2995s, 2920s, 2620s, 1620sst, 1560m, 1525sst, 1460m, 1405sst, 1270m, 1225m, 1200s, 1125st, 1107m, 1080st, 940s, 900m, 855s, 820st, 790st, 745 cm^{-1}s.

^{1}H-NMR: $\delta_{H(Sn)}$ = - 0,64 ppm, $\delta_{H(Si)}$ = - 0,67 ppm

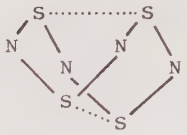
$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 58,9 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 56,1 Hz

^{19}F-NMR: $\delta_{F(C)}$ = 38,9 ppm

C Darstellung von neuen Schwefel-Stickstoff-Systemen

1 Aufgabenstellung

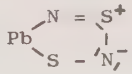
Das am längsten und am besten bekannte Schwefelnitrid ist Tetraschwefeltetranitrid S_4N_4. Es wurde zuerst 1835 von Gregory[44] als Produkt der Reaktion zwischen Ammoniak und Dischwefeldichlorid beobachtet.
Strukturuntersuchungen haben ergeben, daß es ein achtgliedriges Käfigmolekül ist, in dem die vier Schwefelatome ein Bisphenoid bilden, während die vier Stickstoffatome in einer Ebene liegen und die Ecken eines Quadrats besetzten[45].



Da die (NS)-Bindungsabstände gleich sind, muß man auf eine Delokalisierung der bindenden π-Elektronen schließen.
Ein geringer Bindungsgrad besteht auch zwischen den räumlich benachbarten Schwefelatomen.
S_4N_4 besitzt sowohl nukleophile, N, als auch elektrophile Zentren, S. Das bedingt seine Reaktionsfreudigkeit. Wir wollten untersuchen, welche präparativen Möglichkeiten sich zur Darstellung neuer (NS)-Systeme ergeben, wenn man es mit (SnN)-Verbindungen umsetzt.

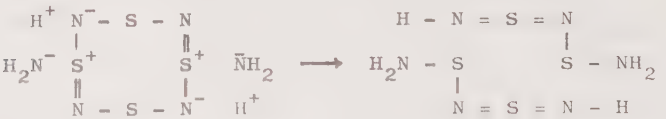
2 Einschiebungsreaktionen mit S_4N_4

Bei allen bekannten Reaktionen des S_4N_4 wird die Käfigstruktur unter Erhaltung des Ringsystems geöffnet, oder der Ring zerstört. Durch schonende Reduktion mit methanolischer Lösung von $SnCl_2$ entsteht $S_4N_4H_4$[46].
Setzt man PbJ_2 in flüssigem Ammoniak mit S_4N_4 um, bildet sich die folgende planare Ringverbindung[47].



Bei dieser Reaktion wird das Ringgerüst des S_4N_4 zersört. Mit nukleophilen Reagenzien bildet es ebenfalls Produkte, die nur noch Fragmente des ursprünglichen S_4N_4-Moleküls enthalten.
Für die Reaktion von S_4N_4 mit Ammoniak, die Ruff und Geisel[47] zuerst beschrieben haben, wurde ein nukleophiler Angriff des Amidions mit gleichzeitiger Öffnung des Rings nach folgendem Mechanismus vorgeschlagen.

(31)



$(CH_3)_3SiNR_2$ setzt sich entsprechend (31) in einer Einschiebungsreaktion (32) mit S_4N_4 um[48]. Im Gegensatz dazu sind die Reaktionsprodukte jedoch thermisch sehr stabil. Es sind destillierbare Flüssigkeiten.

(32) $(CH_3)_3Si\text{-}NR_2$ + N_4S_4 + $R_2N\text{-}Si(CH_3)_3$ ⟶ $R = CH_3, C_2H_5$

$$2\ (CH_3)_3Si\text{-}N{=}S{=}N\text{-}S\text{-}NR_2$$

Da im einleitenden Reaktionsschritt der Stickstoff des Silylamins nukleophil den Schwefel angreift, hängt die Reaktivität des Amins von der Basizität des Stickstoffs ab. Ist der Stickstoff durch mehrere Alkylsilylgruppen substituiert, wird auch bei hohen Temperaturen bis 100°C (S_4N_4 kann bei 130°C explodieren) keine Reaktion beobachtet. Bei der Reaktion von Organozinnaminen mit S_4N_4 erwarteten wir einen Verlauf nach (32). Zunächst untersuchten wir die Reaktion von Tris(trimethylstannyl)-amin mit S_4N_4 im Molverhältnis 1:1 und 1:2.

a) Molverhältnis 1:2

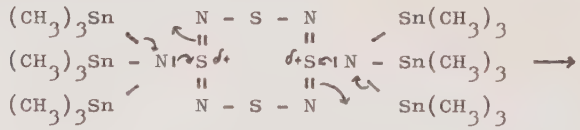
Man kann gefahrlos in kleinem Ansatz reines $[(CH_3)_3Sn]_3N$ zu festem S_4N_4 tropfen, oder CH_2Cl_2 als Lösungsmittel verwenden. Es entsteht eine rote Flüssigkeit, die bei Zugabe von weiterem $[(CH_3)_3Sn]_3N$ sich zu einem orangefarbenen Feststoff umsetzt. Das IR-Spektrum des Feststoffs ist mit dem von reinem $(CH_3)_3SnNSNSn(CH_3)_3$ identisch. Wird diese Verbindung im Vakuum bei 60°C sublimiert, bleibt ein gelber Feststoff zurück. In einer Vor-

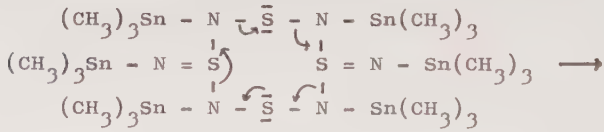
ratsfalle fängt man eine Flüssigkeit auf.
Durch die Untersuchung der Produkte kamen wir zu folgender Reaktionsgleichung.

(33) $2\left[(CH_3)_3Sn\right]_3N + S_4N_4 \longrightarrow 2\ (CH_3)_3SnNSNSn(CH_3)_3 + (CH_3)_2SnN_2S_2 + (CH_3)_4Sn$

Die Reaktion beginnt wie in (32) mit einem nukleophilen Angriff des Stickstoffs im Zinnamin.

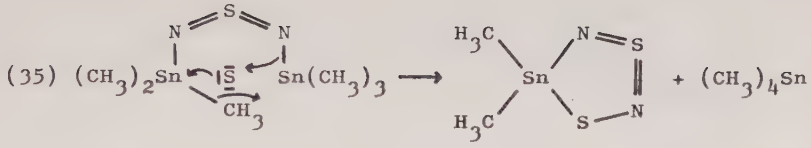
(34)





$3\ (CH_3)_3SnNSNSn(CH_3)_3 + S$

Im weiteren Reaktionsverlauf wird an jedes N-Atom im S_4N_4 eine $(CH_3)_3Sn$-Gruppe gebunden. Die daraus resultierende Verbindung ist nicht stabil und zerfällt nach dem angegebenen Mechanismus. Aus $(CH_3)_3SnNSNSn(CH_3)_3$ und Schwefel entstehen beim Erhitzen auf 40°C nach kurzer Zeit oder bei Zimmertemperatur nach etwa einem Tag die folgenden Produkte (35).

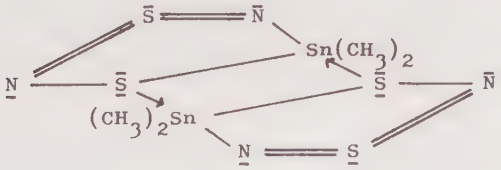


(35) $(CH_3)_2Sn(\bar{S})Sn(CH_3)_3 \longrightarrow$ + $(CH_3)_4Sn$

Durch den Angriff des Schwefels auf eines der beiden Zinnatome wird die 1,5-Umlagerung der CH_3-Gruppe bedingt. Ein Grund für die Bildung der Ringverbindung scheint sein quasi-aromatischer Charakter mit 6π-Elektronen zu sein. Die Verbindung ist thermisch außerordentlich stabil und zersetzt sich erst bei etwa 200°C. Bemerkenswert ist weiterhin ihre Beständigkeit gegen Wasser. Hydrolyse setzt erst bei Anwesenheit von Säuren ein.

Alle bei der Umsetzung 1:2 entstehenden Produkte wurden durch analytische und spektroskopische Untersuchungen identifiziert.

Aus dem Massenspektrum (Abb. 37) geht hervor, daß die neue Ringverbindung in der Gasphase monomolekular vorliegt. Die Molmassebestimmung ergibt die doppelte relative Molekülmasse. Daraus schließen wir auf eine dimere Struktur.



In diesem Komplex wirkt der Schwefel als Elektronen-Donor

und Zinn als Akzeptor.

Eine Strukturanalyse ist im Gange.

b) Molverhältnis 1:1

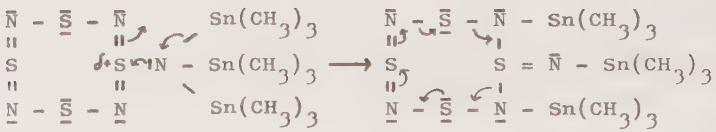
Die zunächst dunkelrote, flüssige Reaktionsmischung wird auf 80 - 90°C erhitzt. Dabei entweichen N_2 und $(CH_3)_3N$. Weiter entstehen $(CH_3)_4Sn$ und $(CH_3)_2SnN_2S_2$ als Hauptprodukt.

(36) $3\ [(CH_3)_3Sn]_3N + 3\ S_4N_4 \longrightarrow 6\ (CH_3)_2SnN_2S_2 + 3\ (CH_3)_4Sn + N_2 + (CH_3)_3N$

Die einzelnen Reaktionsprodukte bilden sich nach dem folgenden Mechanismus.

Zunächst verläuft die Reaktion analog (34). - Man kann $(CH_3)_3SnNSNSn(CH_3)_3$ isolieren, wenn man ohne Erhitzen sofort sublimiert. -

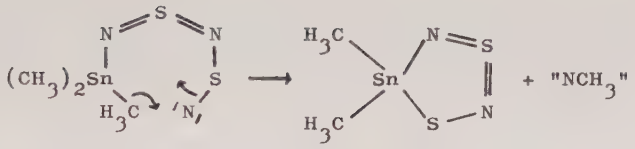
(37)



$\longrightarrow$ S + $(CH_3)_3SnNSNSn(CH_3)_3$ + $\bar{N}-\bar{S}-\bar{N}=\bar{S}=\bar{N}-Sn(CH_3)_3$

1 2 3

1und 2 reagieren analog der Gleichung (35) weiter. 3 besitzt am endständigen Stickstoff ein Elektronensextett und lagert sich nach dem in (38) beschriebenen 1,6-Mechanismus um.

(38)  + "NCH_3"

Das dabei entstehende "NCH_3" zerfällt nach der Gleichung (39) zu Stickstoff und Trimethylamin.

(39) $3\ \text{"}NCH_3\text{"} \longrightarrow N_2 + N(CH_3)_3$

Ohne Lösungsmittel reagiert Heptamethyldistannazan mit S_4N_4 explosiv. In CH_2Cl_2 verlaufen die Reaktionen entsprechend der in (34) bzw. (37) vorgeschlagenen Mechanismen.

(40) $2\ [(CH_3)_3Sn]_2NCH_3 + S_4N_4 \longrightarrow 2\ \text{"}(CH_3)_3SnNSNCH_3\text{"} + S + (CH_3)_3SnNSNSn(CH_3)_3$

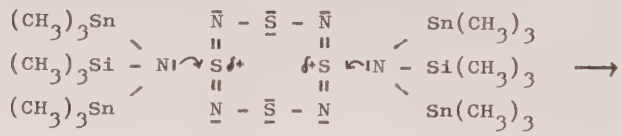
Das unsymmetrische Schwefeldiimid kann bei tiefen Temperaturen in einer Vorratsfalle aufgefangen werden, zersetzt sich jedoch sehr schnell.

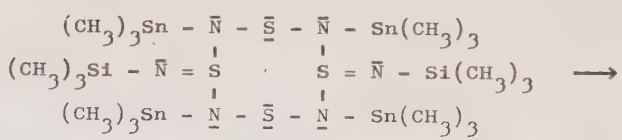
(41) $3\ [(CH_3)_3Sn]_2NCH_3 + 3\ S_4N_4 \longrightarrow N_2 + (CH_3)_3N + 3\ S + 3\ \text{"}(CH_3)_3SnNSNCH_3\text{"} + 3\ (CH_3)_2SnN_2S_2$

Wenn die Reaktion im Molverhältnis 1:2 tatsächlich nach dem in (34) aufgestellten Mechanismus abläuft, sollte man auf ähnlichem Wege auch andere Schwefeldiimide gewinnen können. Dazu setzten wir als Amine Verbindungen aus

Kapitel B5 ein. Mit $[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_3$ konnten wir ein Sn- und Si-haltiges Schwefeldiimid synthetisieren.

(42)





$$(CH_3)_3SnNSNSn(CH_3)_3 + S + 2\ (CH_3)_3SnNSNSi(CH_3)_3$$

1 2

1 und 2 reagieren nach Gleichung (35) zu $(CH_3)_2SnN_2S_2$ und $(CH_3)_4Sn$. Mit $[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2Cl$ und S_4N_4 beobachteten wir ebenfalls eine Reaktion. Das dabei nach der folgenden Gleichung entstehende Schwefeldiimid reagiert jedoch weiter (s.Kap. C3).

(43) $2\ [(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2Cl + S_4N_4 \longrightarrow$

$2\ (CH_3)_3SnNSNSi(CH_3)_2Cl + (CH_3)_2SnN_2S_2 + (CH_3)_4Sn$

In der folgenden Reihe sind die Zinnamine nach ihrer Reaktivität gegenüber S_4N_4 eingeordnet.

$(CH_3)_3SnN(CH_3)_2 > [(CH_3)_3Sn]_2NCH_3 > [(CH_3)_3Sn]_3N >$
$[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_3 > [(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2Cl >$
$[(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2NCS > [(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2NCO >$
$[(CH_3)_3Sn]_2NSiCH_3(NCS)_2$

Die Verbindungen $[(CH_3)_3Sn]_2NSiCH_3Cl_2$ und $(CH_3)_3SnN-[Si(CH_3)_3]_2$ setzen sich auch bei Temperaturen bis 100°C nicht mit S_4N_4 um. Wie aus unseren Untersuchungen hervorgeht, reagieren Organozinnamine in anderer Weise als Organosiliziumamine mit S_4N_4. Diese Tatsache liegt darin begründet, daß neben der Sn-N- auch die Sn-C-Bindung sehr leicht gespalten werden kann.
Die durch Einschiebungsreaktionen mit S_4N_4 erhaltenen Verbindungen sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12

Verbindung		Ausb.	Sdp.(Sblp.)/Torr	Schmp.
25	$(CH_3)_2Sn\begin{smallmatrix}N{=}S\\ \|\|\\ S{-}N\end{smallmatrix}$	91 %		198°C
26	$(CH_3)_3SnNSNSn(CH_3)_3$	94 %	(45°C/0.01)	60-62°C
27	$(CH_3)_3SnNSNSi(CH_3)_3$	71 %	53°C/0.4	

2.1 Spektren

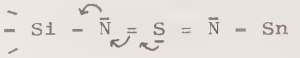
Die ^{1}H-NMR-Spektren bestehen aus dem charakteristischen Methylstannylteil. Verbindung 27 hat zusätzlich ein Signal für die Methylsilylprotonen. Im Massenspektrum von 25 beobachtet man den Molekülpeak (s.Abb. 37).
Tabelle 13 gibt eine Zuordnung der IR-Banden wieder. Zum Vergleich wird $(CH_3)_3SiNSNSi(CH_3)_3$ herangezogen.

Tabelle 13

$R_3SiNSNSiR_3$	$R_3SiNSNSnR_3$	$R_3SnNSNSnR_3$	Zuordnung
2940	2960	2960	ν_{as} C-H
2890	2910	2910	ν_s C-H
1405	1405	1405	δ_{as} C-H
1265	1253		δ_s C-H(Si)
1240	1220	1163	ν_{as} N=S=N
	1190	1185	δ_s C-H(Sn)
1140	1110	1003	ν_s N=S=N
1055/935	985		
835	847		$SiCH_3$(Pendel)
	779	772	$SnCH_3$(Pendel)
755	760		
710	710		
690	690	655	

R = $-CH_3$

Es ist auffallend, daß die N=S=N-Banden sprunghaft ansteigen, wenn man die Trimethylstannyl- sukzessive durch Trimethylsilylgruppen austauscht. Das kann auf eine (p - d)π-Wechselwirkung der folgenden Form zurückgeführt werden.



Durch diesen Effekt wird die N=S=N-Bindung stärker. Das wiederum hat eine Verschiebung der IR-Bande nach höheren Wellenzahlen zur Folge. Aufgrund des großen Sn - Atomradius ist (p - d)π-Wechselwirkung zwischen N und Sn nicht möglich.

In dem IR - Spektrum von 25 ordnen wir die Banden bei 1064, 1034 und 901 versuchsweise dem N = S-System zu.

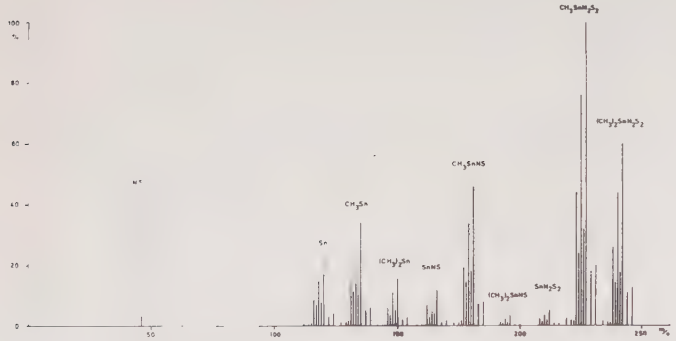


Abb. 37 Massenspektrum von $(CH_3)_2SnN_2S_2$

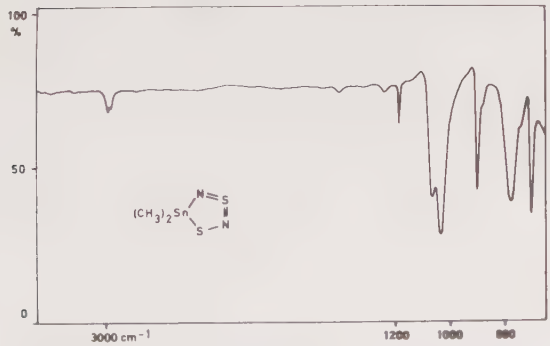


Abb. 38 IR-Spektrum von $(CH_3)_2SnN_2S_2$

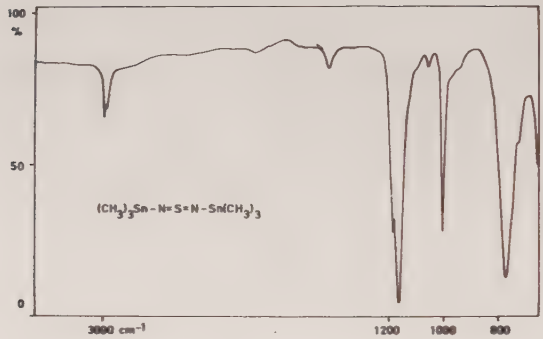


Abb. 39 IR-Spektrum von $(CH_3)_3SnNSNSn(CH_3)_3$

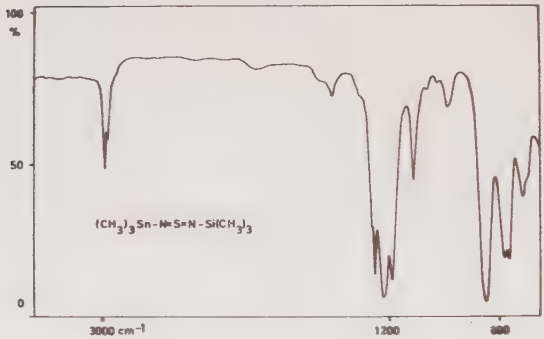


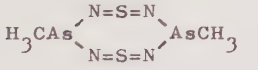
Abb. 40 IR-Spektrum von $(CH_3)_3SnNSNSi(CH_3)_3$

3 Sn - N-Spaltungsreaktionen an $(CH_3)_3SnNSNSn(CH_3)$ und $(CH_3)_2SnN_2S_2$

Im Gegensatz zu den lange bekannten aromatischen[51] cyclischen Schwefeldiimiden wird über solche, die anstelle von Kohlenstoff andere Elemente im Ring enthalten, erst in allerjüngster Zeit geschrieben[52,53,54,55].

Ausgehend von N.N'-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid konnten Scherer und Mitarbeiter durch Si-N-Spaltungsreaktionen die folgenden cyclischen Vertreter darstellen[6,56].

(44) $2\ (CH_3)_3SiNSNSi(CH_3)_3 + 2\ CH_3AsCl_2 \longrightarrow$



$+\ 4\ (CH_3)_3SiCl$

(45)

Aus der gleichen Verbindung und Fluorsulfonsäureanhydrid erhielten Roesky und Petersen[57] das erste Oxid des S_4N_4.

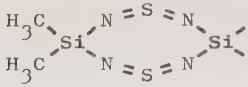
(46) $2\ (CH_3)_3SiNSNSi(CH_3)_3 + 2\ FSO_2OSO_2F \longrightarrow$

$+\ 2\ (CH_3)_3SiF + 2\ (CH_3)_3SiOSO_2F$

Das von uns synthetisierte N.N'-Bis(trimethylstannyl)-

schwefeldiimid ist aufgrund der geringen Sn-N-Bindungsenergie für derartige Spaltungen sehr gut geeignet. Mit $(CH_3)_2SiCl_2$ bildet sich in hoher Ausbeute ein Derivat des S_4N_4, in dem zwei Schwefelatome durch $(CH_3)_2Si$-Gruppen ersetzt sind.

(47) $2\ (CH_3)_3SnNSNSn(CH_3)_3 + 2\ (CH_3)_2SiCl_2 \longrightarrow$



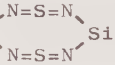
$+\ 4\ (CH_3)_3SnCl$

Dieser Heterocyclus entsteht auch bei den Reaktionen (48) bis (50).

(48) $2\ [(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2Cl + S_4N_4 \longrightarrow$

$(CH_3)_2SnN_2S_2 + (CH_3)_4Sn + 2\ (CH_3)_3SnNSNSi(CH_3)_2Cl$

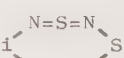
(48a) $2\ (CH_3)_3SnNSNSi(CH_3)_2Cl \longrightarrow$

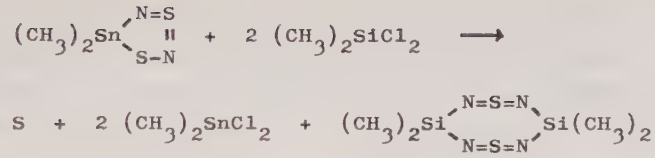
$2\ (CH_3)_3SnCl + (CH_3)_2Si$  $Si(CH_3)_2$

(49) $2\ [(CH_3)_3Sn]_2NSi(CH_3)_2NCS + S_4N_4 \longrightarrow (CH_3)_4Sn +$

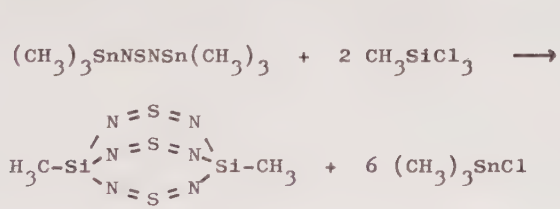
$(CH_3)_2SnN_2S_2 + 2\ (CH_3)_3SnNSNSi(CH_3)_2NCS$

(49a) $2\ (CH_3)_3SnNSNSi(CH_3)_2NCS \longrightarrow$

$2\ (CH_3)_3SnNCS + (CH_3)_2Si$  $Si(CH_3)_2$

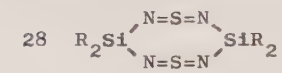
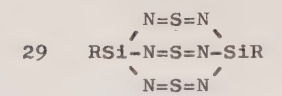
(50) 

Besonders bemerkenswert ist die Reaktion (49a). Die Cyclisierung erfolgt hier durch eine Transaminierung im weiteren Sinne. Die neue Verbindung riecht campherähnlich. Man kann sie unter Normaldruck auf über 200°C erhitzen, ohne daß sie sich zersetzt. Bei etwa 160°C beginnt sie zu sieden. Bicyclische Derivate sind bisher nicht bekannt. Aus CH_3SiCl_3 und $(CH_3)_3SnNSNSn(CH_3)_3$ konnten wir ein derartiges System synthetisieren.

(51) 

Diese Verbindung ist extrem hydrolyseempfindlich, thermisch jedoch außerordentlich stabil. Auch sie läßt sich bei Normaldruck ohne Zersetzung über den Siedepunkt hinaus auf über 250°C erhitzen.
Alle Verbindungen sind durch analytische und spektroskopische Daten gesichert.

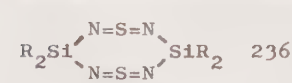
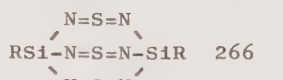
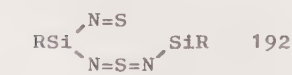
Tabelle 13

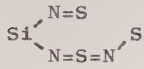
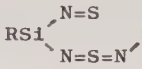
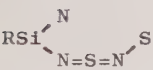
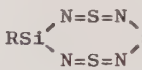
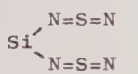
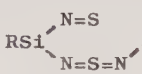
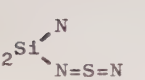
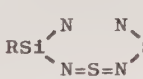
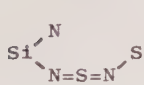
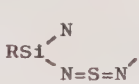
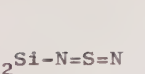
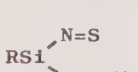
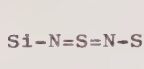
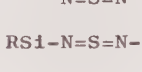
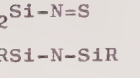
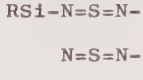
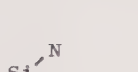
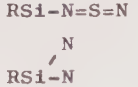
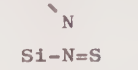
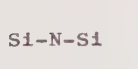
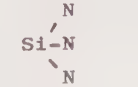
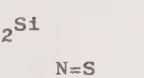
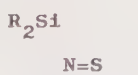
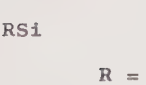
Verbindung	Ausbeute	Sblp./Torr	Schmp.	δ_H ppm
28 	90 %	45°C/0.4	58°C	- 0,30
29 	42 %	65°C/0.1	95-96°C	- 0,50

R = $-CH_3$

Die Methylprotonen sind chemisch äquivalent (Singuletts). Die Massenspektren dieser neuen Heterocyclen zeigen alle wesentlichen Peaks. So treten die Molekülionen M^+ und die Fragmente $[M-CH_3]^+$ mit den größten Intensitäten auf.

Tabelle 14

Bruchstück 28	m/e	rel.Int.	Bruchstück 29	m/e	rel.Int.
	236	80 %		266	100 %
M - R	221	100 %	M - R	251	63 %
M - 2R	206	15 %			
M - SiR	193	93 %	M - SiR	223	5 %
	192	19 %	M - N=S	220	5 %
M - N=S=N	176	20 %	M - N=S=N	206	5 %

Bruchstück 28	m/e	rel.Int.	Bruchstück 29	m/e	rel.Int.
	162	83 %		192	75 %
	160	87 %		191	20 %
	148	79 %		177	20 %
	132	80 %		164	31 %
	130	50 %		160	58 %
	118	21 %		149	41 %
	116	25 %		146	29 %
	104	40 %		131	49 %
	100	80 %		118	17 %
				103	10 %
	86	36 %		85	41 %
	74	73 %		74	22 %
	70	53 %		70	59 %
	58	30 %		58	20 %
	46	31 %		46	34 %
	43	76 %		43	40 %

R = $-CH_3$

3.1 IR-Spektren

Die Abbildungen 41 und 42 zeigen die IR-Spektren der beiden Ringverbindungen 28 und 29. Aufgrund des ähnlichen Aufbaus der Moleküle treten die gleichen Absorptionen auf. Wegen der geringen Anzahl von Banden sollte die Verbindung 29 eine sehr symmetrische räumliche Struktur haben. Wir schlagen deshalb eine D_{3h} - Symmetrie vor, bei der die Schwefelatome in jedem der drei Ringe des Moleküls exo-endo stehen. In Tabelle 15 werden die Banden zugeordnet.

Tabelle 15

$R_2Si(N{=}S{=}N)_2SiR_2$ R = $-CH_3$	$RSi(N{=}S{=}N)_3SiR$	Zuordnung
2960 s	2960 s	ν_{as} C-H
2910 s	2910 s	ν_{s} C-H
1400 s	1400 s	δ_{as} C-H
1315 sst	1310 sst	as N=S=N
1260 m	1269 m	δ_{s} C-H
1230 m	1190 sst	s N=S=N
835 sst	815 sst	$Si-CH_3$ (Pendel)
800 st	780 sst	
690 s	730 s	Si-N

Die N=S=N-Schwingungen absorbieren bei recht hohen Wellenzahlen (Vergleiche Kap. C 2.1). Dazu tragen sicherlich mehrere Faktoren bei. Durch die geringere Anzahl von CH_3-Gruppen nimmt der auf das Silizium ausgeübte +I - Effekt ab. Infolgedessen ist eine wachsende Si - N(d - p)π-Wechselwirkung möglich. Das wiederum zieht eine stärkere N=S=N-Bindung nach sich.
Ein weiterer Grund liegt sicherlich darin, daß mehrere N=S=N-Gruppen in einem Molekül miteinander gekoppelt sind.

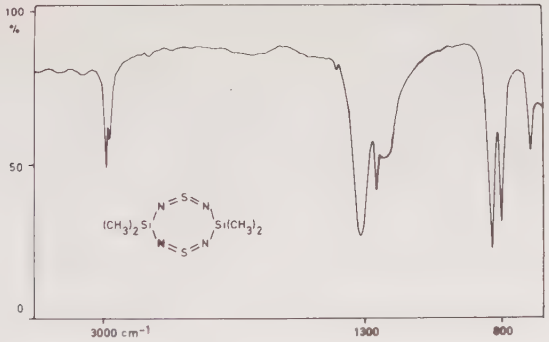


Abb. 41 IR-Spektrum von $(CH_3)_2Si(NSN)_2Si(CH_3)_2$

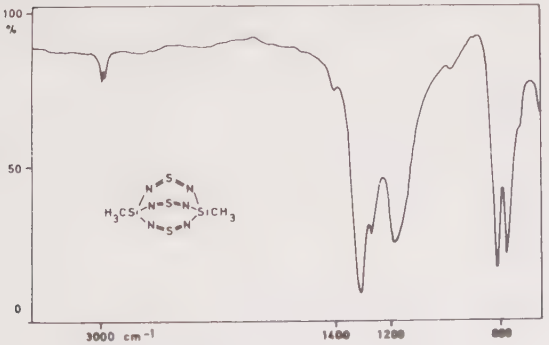


Abb. 42 IR-Spektrum von $CH_3Si(NSN)_3SiCH_3$

4 Experimenteller Teil

Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 25

Man läßt Tris(trimethylstannyl)amin unter Rühren zu einer äquimolaren Menge S_4N_4 tropfen. Die zunächst entstehende rote Flüssigkeit wird solange auf 90°C erhitzt, bis sich daraus ein gelber Feststoff gebildet hat (ca. 1 Tag). Das Tetramethylzinn wird im Vakuum abgezogen und der Feststoff aus CH_2Cl_2 umkristallisiert.

$(CH_3)_2Sn\begin{matrix}N{=}S\\ \|\\ S{-}N\end{matrix}$ 25

$C_2H_6N_2S_2Sn$ (240,6) Ber. Molmasse x 2: 481,5

Gef. osmometrisch: 479, kry.: 489

Ber. C 9,97 H 2,49 N 11,58 S 26,55 Sn 49,41

Gef. C 10,0 H 2,5 N 11,6 S 26,3 Sn 49,4

IR: 2960s, 2880s, 1393s, 1186s, 1064st, 1034sst, 901st, 778st, 737s, 702 cm^{-1}st.

^{1}H-NMR: δ_H = - 0,95 ppm

$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 69,3 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 66,3 Hz

MS: siehe Abbildung 37

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 26 und 27.

Die doppelte molare Menge $[(CH_3)_3Sn]_3N$ bzw. $[(CH_3)_3Sn]_2N$-$Si(CH_3)_3$ wird unter Rühren zu einer Suspension von S_4N_4

in CH_2Cl_2 getropft. Es wird ca. 1h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Produkte im Vakuum abgezogen und der Rückstand sublimiert (26) bzw. destilliert (27).
Bei (27) erzielt man höhere Ausbeuten, wenn das Reaktionsgemisch ohne Lösungsmittel längere Zeit erhitzt wird.

$(CH_3)_3SnNSNSn(CH_3)_3$ 26

$C_6H_{18}N_2SSn$ (387,2) Ber. C 18,61 H 4,67 S 8,26
Gef. C 18,3 H 4,5 S 7,7

IR: 2960s, 2910s, 1405s, 1185m, 1163sst, 1003m, 772sst, 655 cm^{-1}s.

^{1}H-NMR: δ_H = - 0,41 ppm
$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 59,0 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 56,4 Hz

$(CH_3)_3SnNSNSi(CH_3)_3$ 27

$C_6H_{18}N_2SSiSn$ (296,6) Ber. C 24,36 H 6,08 N 9,46
Gef. C 23,8 H 5,9 N 8,9

IR: 2960m, 2910s, 1405s, 1253st, 1220sst, 1190st, 1110m, 985s, 847sst, 779st, 760st, 710 cm^{-1}m.

^{1}H-NMR: $\delta_{H(Sn)}$ = - 0,43 ppm, $\delta_{H(Si)}$ = - 0,19 ppm
$^2J_{H-^{119}Sn}$ = 58,5 Hz, $^2J_{H-^{117}Sn}$ = 56,0 Hz

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 28 und 29.

Das N.N'-Bis(trimethylstannyl)schwefeldiimid wird in Äther gelöst vorgelegt. Dann wird die entsprechende Menge Silylchlorid, ebenfalls in Äther gelöst, unter Rühren langsam zugetropft. Dabei ist eine Farbvertiefung zu beobachten. Anschließend kocht man 7h unter Rückfluß, zieht den Äther und das entstandene Trimethylzinnchlorid im Vakuum ab und sublimiert.

28

$C_4H_{12}N_4S_2Si_2$ (236,0) Molmasse osmometrisch: 239

Ber. C 20,34 H 5,08 N 23,73 S 27,12

Gef. C 20,5 H 5,2 N 23,7 S 27,0

IR: 2960s, 2910s, 1400s, 1315sst, 1260m, 1230m, 835sst, 800st, 690 cm^{-1}s.

^{1}H-NMR: δ_H = - 0,33 ppm

MS: siehe Tabelle 14

29

$C_2H_6N_6S_3Si_2$ (266,0) Molmasse osmometrisch: 276

Ber. C 9,02 H 2,26 N 31,58 S 36,09

Gef. C 9,1 H 2,2 N 31,1 S 35,6

IR: 2960s, 2910s, 1400s, 1310sst, 1269m, 1190sst, 815sst, 780sst, 730 cm^{-1}s.

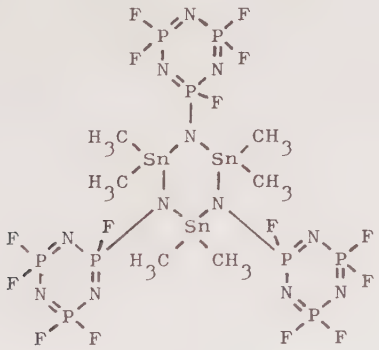
^{1}H-NMR: δ_H = - 0,50 ppm, MS: siehe Tabelle 14

D Zusammenfassung

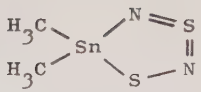
In dieser Arbeit wird die Darstellung neuer cyclischer und acyclischer Phosphazen-, Stannazan- und Schwefelstickstoffverbindungen beschrieben. Halogenide der Hauptgruppenelemente reagieren mit $[(CH_3)_3Sn]_2NCH_3$ und $[(CH_3)_3Sn]_3N$ zu Tetramethylstannazan- und Hexamethyldistannazanderivaten.

Beide Verbindungstypen enthalten weitere Zinn-Stickstoff-Bindungen, die sehr leicht mit perfluorierten Anhydriden gespalten werden können. Dabei entstehen mit $P_2O_3F_4$ Verbindungen wie $P_3N_3F_5NCH_3POF_2$.

Aus $[(CH_3)_3Sn]_2NP_3N_3F_5$ und $(CF_3CO)_2O$ wird unter Bildung von $(CH_3)_3SnOCOCF_3$ und Eliminierung von CH_3COCF_3 ein neues Cyclotristannazan synthetisiert.



Mit Organozinnaminen wird der Ring des S_4N_4 in einer Einschiebungsreaktion gespalten. Dabei bilden sich acyclische, durch $(CH_3)_3Si$- und $(CH_3)_3Sn$-Gruppen substituierte, Schwefeldiimide und ein neuer Heterocyclus der folgenden Struktur.



Die neuen Trimethylstannyl-substituierten Schwefeldiimide sind präparativ außerordentlich wertvolle Verbindungen. Durch Spaltung ihrer Zinn-Stickstoff-Bindungen mit Organosilylhalogeniden kann man auf schonende Weise neue Derivate des S_4N_4 erhalten, in denen Schwefelatome durch Siliziumatome ersetzt sind. Mit CH_3SiCl_3 erhält man zum Beispiel eine bicyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindung.

Diese Verbindung ist extrem hydrolyseempfindlich, thermisch jedoch sehr stabil.
Alle Verbindungen sind durch analytische und spektroskopische Daten gesichert.

E Literaturverzeichnis

1 O.J. Scherer, Organomet.Chem.Rev. A3 (1968), 281

2 H.W. Roesky und L.F. Grimm, Chem.Ber. 103 (1970), 1664

3 H.W. Roesky und W. Grosse Böwing,
Chem.Ber. 103 (1970), 2281

4 U. Bieler und M. Becke-Goehring,
Z.anorg.allg.Chem. 381 (1971), 209

5 H.W. Roesky, Chem.Ber. 105 (1972), 1439

6 O.J. Scherer und R. Wies, Angew.Chem. 83 (1971), 882

7 H.W. Roesky und H. Wiezer, Chem.Ber. 104 (1971), 2258

8 K. Jones und M.F. Lappert, J.Chem.Soc. (1965), 1944

9 K. Sisido und S. Kozima, J.Org.Chem. 29 (1964), 907

10 K. Jones und M.F. Lappert,
Organomet.Chem.Rev. 1 (1966), 67

11 K. Itoh, A Nozawa und Y. Ishii,
Organomet. Chem.Syn. 1 (1970/1971), 23

12 G. Chaudra, A.D. Jenkins, M.F. Lappert und
R.C. Srivastava, J.Chem.Soc. A (1970), 2550

13 J. Jappy und P.N. Preston, Terahedron Letters (1970),
1157

14 T.A. George und M.F. Lappert,
Chem.Commun. 14 (1966), 463

15 E.J. Bulton, Organomet.Chem.Rev. B9 (1972), 264

16 H.D. Thamm, Dissertation, Göttingen (1972)

17 E. Fluck, Die kernmagnetische Resonanz und ihre An-
wendung, Springer-Verlag Berlin (1963), 32

18 M. Gielen und S. Mayence, J.Organomet.Chem. 12 (1968), 363

19 S. Kongpricha und W.C. Preusse, Inorg.Chem. (1967), 1915

20 H.W.Roesky, Chem.Ber. 100 (1967), 2147

21 R. Appel und G. Eisenhauer, Z.anorg.allg.Chem. 310 (1961), 90

22 H.W. Roesky und H.H. Giere, Z.Naturforsch. 25b (1970), 773

23 T.C. Charlton und R.G. Cavell, J.Chem.Soc. A (1970), 379

24 R. Keat, J.Chem.Soc. A (1970), 2732

25 H.W. Roesky und W. Schaper, Z.Naturforsch. 276 (1972), 1137

26 H.W. Roesky, B.H. Kuhtz und L.F. Grimm, Z.anorg.allg.Chem. 389 (1972), 167

27 H.W. Roesky und L.F. Grimm, Chem.Commun. (1971), 998

28 H.W. Roesky und W. Grosse Böwing, Z.anorg.allg.Chem. 386 (1971), 191

29 L.F. Grimm, Dissertation, Göttingen (1971)

30 H.W. Roesky, Chemiker Zeitung 9 (1972), 487

31 M. Becke-Goehring, K. Bayer und T. Mann, Z.anorg.allg.Chem. 346 (1966), 143

32 H.W. Roesky und W. Grosse Böwing, Z.anorg.allg.Chem. im Druck

33 H. Kienitz, Massenspektrometrie, Verlag Chemie Weinheim (1968), 432

34 E.A. Robinson, Canad.J.Chem. 40 (1962), 1729

35 H.S. Booth und M.C. Cassidy, J.Amer.Chem.Soc. 62 (1940), 2369

36 R. Schmutzler, Inorg.Syntheses 9 (1967), 76

37 A.V. Kirsanov, Zhur.Obshchei Khim. 22 (1952), 1346 C.A. 47 (1953), 5836a

38 A.V. Kirsanov, Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R., Otdel Khim.Nauk (1950), 426; C.A. 45 (1951), 1503; Inorg.Syntheses 8 (1966), 105

39 H.W. Roesky, Angew.Chem. 83 (1971), 890

40 H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag Berlin (1966)

41 H.W. Roesky und H.H. Giere, Inorg.Nucl.Chem.Letters 4 (1968), 639

42 V.I. Vedenejev u.a., Bond Energies and Elektron Affinities, London (1962)

43 H.W. Roesky und H.H. Giere, Chem.Ber. 102 (1969), 2330

44 M. Gregory, J.Pharm. 21 (1835), 315; 22 (1835), 301

45 D. Clark, J.Chem.Soc. (1952), 1615

46 H. Wölbling, Z.anorg.Chem. 57 (1908), 281

47 O. Ruff und E. Geisel, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 37 (1904), 1573

48 H.W. Roesky und M. Dietl, Angew.Chem. 10 (1973), 453

49 U. Wannagat und H. Kuckertz, Angew.Chem. 74 (1962), 117

50 O. Glemser und J. Wegener, Angew.Chem. 8 (1970), 324

51 A. Michaelis und A. Buntrock, Liebigs Ann.Chem. 274 (1893), 253

52 H.W. Roesky und L.F. Grimm, Angew.Chem. 14 (1972), 684

53 H.W. Roesky, Angew.Chem. 7 (1971), 253

54 O.J. Scherer und R. Wies, Z.Naturforsch. 25b (1970), 1486

55 R. Appel, L. Siekmann und H.O. Hoppen, Chem.Ber. 101 (1968), 2861

56 O.J. Scherer und R. Wies, Angew.Chem. 12 (1972), 585

57 H.W. Roesky und O. Petersen, Angew.Chem. 19 (1972), 946

L e b e n s l a u f

Hartmut Wiezer

geboren am 21.1.1947 in Quedlinburg

Eltern: Willy Wiezer, Landwirt

Anneliese Wiezer geb. Holzhausen

1953 - 1959	Volksschule in Friedrichsaue, Wedderstedt, Hedersleben (Krs. Aschersleben) und Hahn (Krs. Oldenburg)
Dezember 1958	Flucht aus der DDR
1959 - 1966	Gymnasien in Varel (Krs. Oldenburg), Unna und Holzminden
September 1966	Reifeprüfung
WS 1966 - SS 1971	Studium der Chemie an der Universität Göttingen
Juli 1970	Vordiplom
April 1971	Diplom-Hauptprüfung
1971 - 1973	Anfertigung der hier vorliegenden Arbeit unter Leitung von Prof. Dr. H.W. Roesky

Universitätslehrer: Bingel, Boldt, Brockmann, Flammersfeld, Glemser, Hilsch, Jost, Roesky, Schöllkopf, Schwarzmann, Wagner